ANWENDUNG DER INTEGRALGLEICHUNGEN AUF DIE THEORIE DER ELEKTROLYSE

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

GEORG-AUGUST-UNIVERSITÄT ZU GÖTTINGEN

VORGELEGT

VON

KURT SCHELLENBERG
AUS MANNHEIM

ACAD.
LUGD.BAT
BIBL.

GÖTTINGEN 1915

LEIPZIG
JOHANN AMBROSIUS BARTH
1915

Angenommen von der math.-naturwissenschaftlichen Abteilung.
Tag der mündlichen Prüfung: 24. Juni 1914.
Referent: Herr Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. Hilbert.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig. 286.

MEINEN ELTERN.

Inhaltsübersicht.

Seite

Einleitung. Das Ziel der Arbeit 7

§ 1. Die Integralgleichung der Elektrolyse 9

1. Berechnung von a_1 und b_1. 12

2. Berechnung von a_2 und b_2. 19

§ 2. Einige Bemerkungen zur Ableitung der Integralgleichung der Elektrolyse 22

1. Die Konstante M des Coulombschen Gesetzes . . . 22

2. Die untere Grenze für den Ablenkungswinkel Θ_0 . . 24

3. Die ruhenden positiven Ionen 25

4. Die festen Moleküle in den Hyperbelröhren 27

§ 3. Auflösung der Integralgleichung und Berechnung der Leitfähigkeit 27

1. Die erste Näherung für die Funktion F 29

2. Die zweite Näherung für die Funktion F 30

3. Die dritte Näherung für die Funktion F 39

§ 4. Die Theorie der Elektrolyse von W. Nernst 49

Schluß. Vergleich der Theorie mit der Beobachtung . . . 52

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548107_0096

Einleitung.

Das Ziel der mathematischen Theorien in der Physik ist es, aus einigen wenigen physikalischen Voraussetzungen durch ein in sich geschlossenes streng mathematisches System die durch das Experiment bekannten Tatsachen abzuleiten. Um dieses Ziel zu erreichen, verfährt die mathematische Physik in der Weise, daß sie sich zunächst ein möglichst einfaches Bild von den physikalischen Vorgängen zu machen versucht, d. h. sich eine Hypothese bildet, die als Grundlage für die folgende Berechnung dienen soll. Die auf dieser Hypothese sich aufbauende mathematische Theorie wird in den meisten Fällen erst dann möglich sein, wenn zu den empirischen sog. physikalischen Annahmen, die in der zugrunde liegenden Hypothese ihren Ausdruck finden, noch andere das Problem vereinfachende Annahmen mehr mathematischer Art hinzukommen, von denen allerdings nachgewiesen werden muß, daß sie erlaubt sind, d. h. daß sie weder mit der physikalischen Hypothese noch mit den durch die Erfahrung bekannten Tatsachen im Widerspruche stehen. Stimmen die in dieser Weise durch ein mathematisches Verfahren erhaltenen Formeln mit den durch das Experiment gewonnenen Formeln überein, so darf man annehmen, daß die in den der Theorie vorangestellten hypothetischen Voraussetzungen ausgesprochene Vorstellung, die man sich von dem physikalischen Vorgange gemacht hatte, eine berechtigte war.

Die Theorien der mathematischen Physik erheben also keineswegs den Anspruch, eine absolut richtige Erklärung für die physikalischen Erscheinungen zu geben. Ihr Zweck ist es vielmehr, die physikalischen Vorgänge zu verstehen, d. h. zu erkennen, ob die einfachsten Bilder von den physikalischen Tatsachen auch wirklich imstande sind, allen experimentellen Beobachtungen gerecht zu werden, oder wie sie zu modifizieren sind, damit sie hierzu in den Stand gesetzt sein werden.

Lange Zeit hindurch waren nun, da es der Mathematik noch an den nötigen Hilfsmitteln fehlte, viele physikalische Gebiete einer streng mathematischen Behandlung unzugänglich gewesen. Diesem Mangel scheint in letzter Zeit durch die Theorie der Integralgleichungen abgeholfen zu sein, mit deren Hilfe es Hilbert gelang, der kinetischen Gastheorie eine streng mathematische Begründung zu geben. Die exakten Methoden dieser Theorie bilden daher auch das Vorbild für sehr viele der in jüngster Zeit auf diesem Gebiete entstandenen mathematisch-physikalischen Theorien.

So soll es auch die Aufgabe der vorliegenden Arbeit sein, zu untersuchen, ob mit Hilfe der Integralgleichungstheorie aus den einfachsten Vorstellungen von den in einem Elektrolyten sich abspielenden Vorgängen sich mit der Beobachtung übereinstimmende Formeln gewinnen lassen. In Anlehnung an die Lorentzsche Elektronentheorie hat es P. Hertz versucht, derselben Aufgabe gerecht zu werden, und fand hierbei zum Teil recht befriedigende Resultate über die Abhängigkeit des Leitvermögens binärer Elektrolyte von der Konzentration.[1]) Die von ihm gemachten physikalischen Voraussetzungen sollen daher auch dieser Arbeit zum Ausgangspunkt dienen, ebenso wie die seiner Berechnung zugrunde liegende Methode bei der Aufstellung der Integralgleichung der Elektrolyse benutzt werden wird.

Wie Hertz beschränken wir uns nämlich auf die Untersuchung binärer normaler Elektrolyte, die, wie z. B. HCl, nur zwei Ionenarten, eine positive und eine negative, aufweisen und außerdem starker Dissoziation fähig sind. Ferner nehmen auch wir an, daß der elektrolytische Vorgang durch die Wanderung der Ionen hervorgerufen werde, die einander gegenseitig nach dem Coulombschen Gesetze beeinflussen und außerdem auch noch mit den festen Lösungsmittelmolekülen zusammenstoßen. Auf Grund dieser einfachen Annahmen sollen alle an binären Elektrolyten gemachten Beobachtungen durch die Berechnung des statistischen Spiels der Ionen in streng mathematischer Weise deduziert werden. Alle übrigen sich als notwendig ergebenden Annahmen sind durch die Bedürfnisse der mathematischen Theorie bedingt und werden sich im Falle der Stationärität, für den daher allein unsere

1) P. Hertz, Ann. d. Phys. **37.** p. 1. 1912.

Theorie Geltung haben wird, als erlaubt erweisen. Was schließlich noch den Dissoziationsgrad betrifft, so werden wir ihn, wie das dem betrachteten stationären Zustande entspricht, allerdings als zeitlich unveränderlich, wohl aber als mit dem Orte veränderlich ansehen. Hierin besteht ein Unterschied unserer Theorie gegenüber der von Hertz gegebenen, der sich gezwungen sah, einen unveränderlichen Dissoziationsgrad anzunehmen.

§ 1. Die Integralgleichung der Elektrolyse.

Wir denken uns also einen binären normalen Elektrolyten. Die elektrolytische Dissoziation möge so weit fortgeschritten sein, daß sich in der Volumeneinheit $2N$ positive und negative freie Ionen befinden und N^* noch unzerlegte Moleküle, die Lösungsmittelmoleküle, die wir als elektrische Dipole betrachten wollen. Die freien Ionen und die festen Moleküle sollen für die Rechnung als elastische Kugeln angenommen werden; ihre Durchmesser seien σ und σ^*.

Wir schließen den elektrischen Strom, d. h. wir setzen den Elektrolyten einem elektromagnetischen Kraftfelde aus. Dieses wirkt ausschließlich auf die Ionen, und zwar in der Weise, daß die positiven Ionen von der Anode zur Kathode und die negativen Ionen in der entgegengesetzten Richtung wandern, während auf die elektrisch neutralen festen Moleküle keine Wirkung ausgeübt wird. Hierbei werden die Ionen und Moleküle einander in zweierlei Weise beeinflussen: 1. Die positiven und negativen Ionen werden einander nach dem

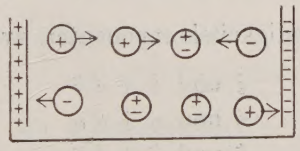

Fig. 1.

Coulombschen Gesetze anziehen oder abstoßen. 2. Die freien Ionen werden an die festen Moleküle stoßen und von diesen nach den Gesetzen des elastischen Stoßes reflektiert werden.

Diese Wanderung der freien Ionen repräsentiert uns das, was wir den elektrischen Strom eines Elektrolyten nennen.

In einer Theorie der elektrischen Leitung in einem Elektrolyten wird es daher vor allem auf die Beschreibung der Bewegung der freien Ionen ankommen. Hierbei beschränken wir uns allein auf die negativen Ionen. Diese Einschränkung wird um so mehr erlaubt sein, als die Bewegung der positiven Ionen in genau derselben Weise dargestellt werden kann wie diejenige der negativen. Ferner gelte unsere Betrachtung, wie schon erwähnt, nur für den stationären Zustand, d. h. alle in dem Elektrolyten stattfindenden Veränderungen müssen unabhängig von der Zeit vor sich gehen.

Um einen Überblick über die Bewegung der negativen Ionen zu gewinnen, handelt es sich besonders um die Kenntnis der sog. Maxwellschen Fundamentalfunktion:

$$F(x, y, z;\ \xi, \eta, \zeta)$$

(x, y, z sind die Koordinaten; ξ, η, ζ die Komponenten der Geschwindigkeit eines negativen Ions). Ihre Bedeutung ist die folgende: Es sei das Raumelement:

$$dx\ dy\ dz = do$$

das Geschwindigkeitselement:

$$d\xi\ d\eta\ d\zeta = d\omega\,.$$

Dann soll die Anzahl negativer Ionen, deren Raumkoordinaten zwischen

$$\begin{aligned} x &\text{ und } x + dx \\ y &\text{ und } y + dy \\ z &\text{ und } z + dz \end{aligned}$$

und deren Geschwindigkeitskomponenten zwischen

$$\begin{aligned} \xi &\text{ und } \xi + d\xi \\ \eta &\text{ und } \eta + d\eta \\ \zeta &\text{ und } \zeta + d\zeta \end{aligned}$$

liegen, d. h. die Anzahl negativer Ionen in dem sechsdimensionalen Parallelepiped $do \cdot d\omega$, gegeben sein durch

$$F(x, y, z;\ \xi, \eta, \zeta)\, do \cdot d\omega\,,$$

so daß z. B. die Anzahl negativer Ionen in der Volumeneinheit gegeben ist durch

$$N = \int F(x, y, z; \xi, \eta, \zeta)\, d\omega\,,$$

das Integral genommen über alle möglichen Geschwindigkeiten ξ, η, ζ. Die so charakterisierte Funktion F wird einer Bedingungsgleichung genügen müssen, die wir nach der von Maxwell und Boltzmann gegebenen Methode dadurch finden, daß wir fragen: In welcher Weise ändert sich die Anzahl der in einem sechsdimensionalen Parallelepiped $do \cdot d\omega$ gelegenen negativen Ionen während des Zeitelementes dt?

Es sei $a_1 \cdot do \cdot d\omega \cdot dt$ die Anzahl negativer Ionen, die infolge der Coulombschen Anziehung oder Abstoßung durch andere Ionen während der Zeit dt aus $do \cdot d\omega$ herausfliegen, $a_2 \cdot do \cdot d\omega \cdot dt$ diejenige Anzahl negativer Ionen, die während der Zeit dt durch Zusammenstoß mit den festen Molekülen aus $do \cdot d\omega$ herausfliegen. Andererseits seien $b_1 \cdot do \cdot d\omega \cdot dt$ und $b_2 \cdot do \cdot d\omega \cdot dt$ die Anzahlen negativer Ionen, die infolge Coulombscher Anziehung oder Abstoßung und infolge von Zusammenstößen mit den Molekülen während der Zeit dt aus anderen Parallelepipeden nach $do \cdot d\omega$ hineinfliegen. Dann ist die Anzahl negativer Ionen, die sich nach Verlauf der Zeit dt in $do \cdot d\omega$ befinden:

$$b_1\, do\, d\omega\, dt + b_2\, do\, d\omega\, dt - a_1\, do\, d\omega\, dt - a_2\, do\, d\omega\, dt + F(x, y, z; \xi, \eta, \zeta)\, do\, d\omega\,.$$

Diese Anzahl ist aber nach der Definition der Funktion F auch gegeben durch:

$$F(x + \xi\, dt,\ y + \eta\, dt,\ z + \zeta\, dt;\ \xi + X\, dt,\ \eta + Y\, dt,\ \zeta + Z\, dt)\, do\, d\omega\,,$$

wobei X, Y, Z die Komponenten der den negativen Ionen durch das äußere elektromagnetische Feld erteilten Beschleunigungen sind. Mithin gilt die Gleichung:

$$b_1\, do\, d\omega\, dt + b_2\, do\, d\omega\, dt - a_1\, do\, d\omega\, dt - a_2\, do\, d\omega\, dt + F(x, y, z; \xi, \eta, \zeta)\, do\, d\omega = F(x + \xi\, dt,\ y + \eta\, dt,\ z + \zeta\, dt;\ \xi + X\, dt,\ \eta + Y\, dt,\ \zeta + Z\, dt)\, do\, d\omega\,,$$

die wir, da bekanntlich

$$\frac{F(x+\xi\,dt, y+\eta\,dt, z+\zeta dt; \xi+X dt, \eta+Y dt, \zeta+Z dt) - F(x,y,z;\xi,\eta,\zeta)}{dt}$$
$$= \frac{\partial F}{\partial x}\xi + \frac{\partial F}{\partial y}\eta + \frac{\partial F}{\partial z}\zeta + \frac{\partial F}{\partial \xi}X + \frac{\partial F}{\partial \eta}Y + \frac{\partial F}{\partial \zeta}Z$$

ist, auch so schreiben können:

$$(1)\quad \begin{cases} b_1 + b_2 - a_1 - a_2 \\ \quad = \dfrac{\partial F}{\partial x}\xi + \dfrac{\partial F}{\partial y}\eta + \dfrac{\partial F}{\partial z}\zeta + \dfrac{\partial F}{\partial \xi}X + \dfrac{\partial F}{\partial \eta}Y + \dfrac{\partial F}{\partial \zeta}Z = [F]. \end{cases}$$

Um aus dieser Gleichung die Bedingungsgleichung für die Funktion F zu finden, müssen wir sehen, wie sich die Ausdrücke a_1, a_2, b_1, b_2 durch F ausdrücken lassen.

1. *Berechnung von a_1 und b_1.* Wir beginnen mit der Berechnung von $a_1 \cdot do \cdot d\omega \cdot dt$, d. h. wir zählen ab, wie viele der in dem Parallelepiped $do \cdot d\omega$ befindlichen negativen Ionen: $F \cdot do \cdot d\omega$ infolge der Coulombschen Anziehung oder Abstoßung durch andere Ionen während der Zeit dt aus $do \cdot d\omega$ heraustreten.[1]) Wir führen die Rechnung zunächst für diejenigen negativen Ionen durch, die von positiven Ionen nach dem Coulombschen Gesetze angezogen werden. Zu diesem Zwecke müssen wir einige die Rechnung vereinfachende Annahmen machen, deren Berechtigung im folgenden Paragraphen dargetan werden soll: Wir denken uns die positiven Ionen fest, die negativen beweglich. Von der Anwesenheit fester Moleküle sehen wir für die Dauer dieser Berechnung ab, oder stellen uns vor, daß sich die negativen Ionen ungehindert durch die Moleküle hindurchbewegen können.

Wir untersuchen zunächst die Wirkung, die ein festes positives Ion auf ein es umfliegendes negatives Ion ausübt. Nach dem Coulombschen Gesetze erfährt das negative von dem positiven die Beschleunigung:

$$K = \frac{M}{\varrho^2},$$

wo ϱ der Abstand der beiden Ionen und M eine Konstante ist, über deren Bedeutung der folgende Paragraph nähere Auskunft geben wird. Die hierdurch veranlaßte Bewegung des negativen Ions um das positive findet in einer Ebene statt. Wir können daher den Ort des festen positiven Ions

1) Bei dieser Berechnung folge ich P. Hertz, a. a. O. p. 3f. §§ 2 u. 3.

zum Mittelpunkte eines ebenen Koordinatensystems machen, in dem $\mathfrak{x}$ und $\mathfrak{y}$ die Cartesischen, ϱ und ψ die Polarkoordinaten des negativen Ions sind:

$$\mathfrak{x} = \varrho \cdot \sin \psi; \quad \mathfrak{y} = \varrho \cos \psi .$$

Dann gilt für die Beschleunigung des angezogenen Ions:[1])

$$\frac{d^2 \mathfrak{x}}{d t^2} = -\frac{M}{\varrho^3} \mathfrak{x} = -\frac{M}{\varrho^2} \sin \psi ,$$

$$\frac{d^2 \mathfrak{y}}{d t^2} = -\frac{M}{\varrho^3} \mathfrak{y} = -\frac{M}{\varrho^2} \cos \psi .$$

Hieraus folgt, wenn wir zuerst mit $\mathfrak{y}$ bzw. $\mathfrak{x}$ und dann mit $d\mathfrak{x}/dt$ bzw. $d\mathfrak{y}/dt$ multiplizieren, addieren und integrieren, unmittelbar:

$$\mathfrak{x} \frac{d\mathfrak{y}}{dt} - \mathfrak{y} \frac{d\mathfrak{x}}{dt} = \varrho^2 \frac{d\psi}{dt} = c$$

$$\frac{1}{2} \left\{ \left(\frac{d\mathfrak{x}}{dt}\right)^2 + \left(\frac{d\mathfrak{y}}{dt}\right)^2 \right\} - \frac{M}{\varrho} = \frac{1}{2} \left\{ \left(\frac{d\varrho}{dt}\right)^2 + \varrho^2 \left(\frac{d\psi}{dt}\right)^2 \right\} - \frac{M}{\varrho} = \frac{r^2}{2} ,$$

wo c irgendeine beliebige Integrationskonstante und r die Anfangsgeschwindigkeit, d. h. diejenige Geschwindigkeit, die das negative Ion in hinreichend großer Entfernung vom anziehenden Zentrum besitzt, bedeutet. Aus diesen beiden Gleichungen leiten wir leicht die folgende Differentialgleichung in ϱ und ψ ab:

$$\frac{d\varrho}{dt} = \frac{d\varrho}{d\psi} \cdot \frac{d\psi}{dt} = \frac{d\varrho}{d\psi} \cdot \frac{c}{\varrho^2} = \sqrt{r^2 + \frac{2M}{\varrho} - \frac{c^2}{\varrho^2}} ,$$

d. h. also:

$$\frac{d\varrho}{d\psi} = \frac{\varrho^2}{c} \sqrt{r^2 + \frac{2M}{\varrho} - \frac{c^2}{\varrho^2}} .$$

Diese Differentialgleichung integrieren wir, indem wir sie in die Form bringen:

$$d\psi = \frac{dz}{\sqrt{\alpha^2 - z^2}} ,$$

wo bedeuten:

$$z^2 = \left(\frac{c}{\varrho} - \frac{M}{c}\right)^2 ,$$

$$\alpha^2 = r^2 + \frac{M^2}{c^2} .$$

---

1) Die folgende Rechnung findet sich auch bei G. Jaeger, Theoretische Physik I (Göschen), p. 30.

Diese Gleichung hat die allgemeine Lösung:

$$\psi = \arccos \frac{\frac{z}{a}}{} + C,$$

somit lautet die Gleichung für die Bahn des angezogenen Ions:

$$\varrho = \frac{\frac{c^2}{M}}{1 + \frac{c}{M}\sqrt{r^2 + \frac{M^2}{c^2}} \cos \psi}.$$

Nun ist die Polargleichung einer Hyperbel, deren große Halbachse a und deren numerische Exzentrizität ε ist, gegeben durch:

$$\varrho = \frac{a(\varepsilon^2 - 1)}{1 + \varepsilon \cdot \cos \psi}.$$

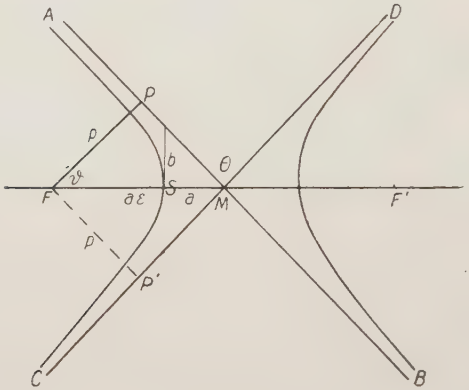

Fig. 2.

Die von uns gesuchte Bahnkurve ist also eine Hyperbel, in deren Brennpunkt sich das anziehende Zentrum, d. h. in unserem Falle das positive Ion befindet, und deren große Halbachse und numerische Exzentrizität bestimmt sind durch die Formeln:

$$a(\varepsilon^2 - 1) = \frac{c^2}{M},$$

$$\varepsilon = \frac{c}{M}\sqrt{r^2 + \frac{M^2}{c^2}}.$$

Mithin ist:

$$a = \frac{\frac{c^2}{M}}{\frac{c^2}{M^2}\left(r^2 + \frac{M^2}{c^2}\right) - 1} = \frac{M}{r^2}.$$

Wir fällen vom Brennpunkte F das Lot p auf die Asymptote; dann erkennen wir aus Fig. 2 leicht, daß für p, das in unserem Falle die Entfernung des positiven vom negativen Ion zu Beginn der Hyperbelbewegung ist, da

$$p = a\varepsilon \cdot \cos\vartheta$$

und

$$\varepsilon^2 = \frac{a^2 + b^2}{a^2} = \frac{1}{\cos^2(90^\circ - \vartheta)} = \frac{1}{\sin^2\vartheta}$$

ist, die Formel gilt:

$$p = a \operatorname{cotg}\vartheta$$

oder wegen der Bedeutung von a und $\vartheta = \Theta/2$ (vgl. Fig. 2)

$$p = \frac{M}{r^2}\operatorname{cotg}\vartheta$$

$$= \frac{M}{r^2}\operatorname{cotg}\frac{\Theta}{2}.$$

Die Ablenkung des negativen Ions durch das positive geschieht also in der Weise, daß die Geschwindigkeitsrichtung des negativen Ions, die anfänglich mit der Asymptote AB übereinstimmte, nachher mit der Asymptote CD übereinstimmt. Durch diesen Vorgang hat sich, wie sich aus Fig. 2 und der Gleichung für die Bahnkurve des negativen Ions leicht erkennen läßt, der absolute Wert der Geschwindigkeit nicht geändert; wohl aber hat ihre Richtung eine Ablenkung erfahren, die durch die beiden Winkel Θ und φ charakterisiert sein soll, für die wir die folgende Bestimmung treffen: Wir denken uns das räumliche cartesische Koordinatensystem, das den Ort der negativen Ionen bestimmt, dann bedeutet Θ den Winkel, den die beiden Geschwindigkeitsrichtungen vor und nach der Ablenkung, d. h. die Asymptoten der Hyperbel, miteinander bilden, und φ den Winkel, den die Ebene durch die ursprüngliche Geschwindigkeitsrichtung und die x-Achse mit der Ebene der beiden Geschwindigkeitsrichtungen bildet. Mit anderen Worten zeigt sich die Änderung in der Bewegungsrichtung des negativen Ions infolge Anziehung durch das

positive als eine reine Drehung des Vektors der Geschwindigkeit des negativen Ions, wobei der Drehungswinkel durch die beiden Winkel Θ und φ bestimmt ist.

Es war unsere Aufgabe, die Anzahl negativer Ionen abzuzählen, die in der Zeit dt durch Anziehung positiver Ionen aus dem Parallelepiped $do \cdot d\omega$ heraustreten. Um dieser Aufgabe gerecht zu werden, wollen wir zunächst die speziellere Frage beantworten: Wie viele negative Ionen mit der bestimmten Geschwindigkeit $r = (\xi, \eta, \zeta)$ werden in der Zeit dt in dem Volumenelement do Ablenkungen, deren Winkel zwischen Θ und $\Theta + d\Theta$, φ und $\varphi + d\varphi$ liegen, erleiden? Zu diesem Zwecke legen wir durch den Ort F eines jeden positiven Ions senkrecht zu seiner Geschwindigkeitsrichtung eine Ebene $ABCD$. In dieser Ebene sei P ein Punkt, der von F die Entfernung

$$p = \frac{M}{r^2} \operatorname{ctg} \frac{\Theta}{2} \tag{2}$$

habe, und der so gelegen sei, daß die in P auf der Ebene $ABCD$ errichtete Senkrechte zusammen mit PF die durch φ charakterisierte Ablenkungsebene bildet. Der Ablenkung $\Theta + d\Theta, \varphi$

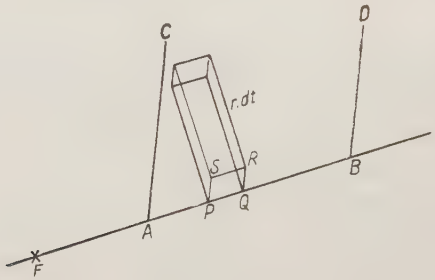

Fig. 3.

entspreche dann der Punkt Q, der Ablenkung $\Theta, \varphi + d\varphi$ der Punkt S. R sei derjenige Punkt, der der Ablenkung $\Theta + d\Theta$, $\varphi + d\varphi$ entspricht. Jetzt läßt sich die Anzahl negativer Ionen, die in der Zeit dt durch Ablenkungen zwischen Θ und $\Theta + d\Theta$, φ und $\varphi + d\varphi$ aus $do \cdot d\omega$ heraustreten, sehr einfach dadurch berechnen, daß wir abzählen, wie viele Ionen mit der Geschwindigkeit r während der Zeit dt durch das Rechteck $PQRS$ hindurchtreten, d. h. wie viele Ionen sich in einem auf der Ebene $ABCD$ senkrecht stehenden Parallel-

epiped mit der Basis $PQRS$ und der Höhe $r\,dt$ befinden. Für diese Anzahl L ergibt sich, wenn wir uns an die oben gegebene Definition der Funktion F erinnern:

$$L = F \cdot PQRS \cdot r \cdot dt \cdot d\omega .$$

Aus der Bedeutung der Punkte P, Q, R, S läßt sich leicht erkennen, daß die Beziehungen gelten:

$$PQ = dp; \qquad PS = p\,d\varphi .$$

Obigen Ausdruck für L können wir also auch so schreiben:

$$L = r \cdot p \cdot F \cdot d\varphi \cdot dp \cdot d\omega \cdot dt ,$$

woraus sich nach (2) ergibt:

$$L = \frac{M^2}{2r^3} \cdot F \cdot \frac{\cos\frac{\Theta}{2}}{\sin^3\frac{\Theta}{2}}\, d\Theta \cdot d\varphi \cdot d\omega \cdot dt .$$

In do befinden sich nun nicht nur ein, sondern $N \cdot do$ positive Ionen. Es treten also während der Zeit dt infolge der Anziehung solcher positiver Ionen, die eine Ablenkung aus der Geschwindigkeitsrichtung von der Ablenkungsschwankung $d\Theta$, $d\varphi$ bewirken:

$$\frac{N \cdot M^2}{2r^3} \cdot F \cdot \frac{\cos\frac{\Theta}{2}}{\sin^3\frac{\Theta}{2}} \cdot d\Theta \cdot d\varphi \cdot do \cdot d\omega \cdot dt$$

negative Ionen aus $do \cdot d\omega$ heraus. Die gesuchte Anzahl $a_1' \cdot do \cdot d\omega \cdot dt$ — $'$ bedeutet, daß wir zunächst von der gegenseitigen Abstoßung negativer Ionen absehen — finden wir mithin, wenn wir über alle in Betracht kommenden Ablenkungswinkel integrieren:

$$(3) \qquad \left\{ \begin{aligned} & a_1' \cdot do \cdot d\omega \cdot dt \\ & = \frac{N \cdot M^2}{2r^3} \int_0^{2\pi} \int_{\Theta_0}^{\pi} F \cdot \frac{\cos\frac{\Theta}{2}}{\sin^3\frac{\Theta}{2}}\, d\Theta \cdot d\varphi \cdot do \cdot d\omega \cdot dt . \end{aligned} \right.$$

Wir nehmen hierbei an, daß Ablenkungswinkel unter Θ_0 nicht vorkommen. Über die Berechtigung dieser Annahme wird der nächste Paragraph Auskunft geben.

Es bliebe nun noch die Berechnung von $b_1 \cdot do \cdot d\omega \cdot dt$ übrig, der Anzahl negativer Ionen, die durch Anziehung oder Abstoßung während der Zeit dt nach $do \cdot d\omega$ hineinfliegen. Hierzu gehen wir aus von dem Ausdrucke, den wir oben für die Anzahl L fanden:

$$L = r \cdot p \cdot F(\xi, \eta, \zeta)\, dp \cdot d\varphi \cdot d\omega \cdot dt.$$

Alle diese L Ionen befinden sich zu Beginn des Zeitintervalles dt in dem Geschwindigkeitselement $d\omega$. Nach Verlauf der Zeit dt haben sie Ablenkungen um Winkel zwischen Θ und $\Theta + d\Theta$, φ und $\varphi + d\varphi$ erfahren, und befinden sich infolgedessen in einem anderen Geschwindigkeitsgebiete $d\omega^*$. Der Geschwindigkeitsvektor r hat sich in den Geschwindigkeitsvektor r^* verwandelt. Nun sollte aber die Transformation des Vektors r in r^* nichts anderes sein als eine reine Drehung (vgl. p. 15 u.), bei der der absolute Wert des Vektors konstant bleibt: $|r| = |r^*|$. Eine solche Transformation besitzt stets die Eigenschaft, daß der Liouvillesche Satz erfüllt ist:

$$d\omega = d\omega^* \quad \text{oder} \quad d\xi\, d\eta\, d\zeta = d\xi^*\, d\eta^*\, d\zeta^*.$$

Wir können für L also auch schreiben:

$$L = r^* \cdot p \cdot F(\xi, \eta, \zeta)\, d\varphi \cdot dp \cdot d\omega^*\, dt.$$

Ersetzen wir in diesem Ausdrucke für L die ξ, η, ζ durch ξ^*, η^*, ζ^*, so gibt mir

$$r \cdot p \cdot F(\xi^*, \eta^*, \zeta^*) \cdot d\varphi \cdot dp \cdot d\omega\, dt$$

gerade die Anzahl negativer Ionen in $d\omega^*$, die in der Zeit dt durch Ablenkungen mit der Schwankung $d\Theta$, $d\varphi$ nach $d\omega$ hineinfliegen. Im weiteren verläuft die Berechnung von $b_1' \cdot do \cdot d\omega \cdot dt$ — $'$ bedeutet wieder, daß wir die gegenseitige Abstoßung der negativen Ionen zunächst unberücksichtigt lassen — ganz analog derjenigen von $a_1' \cdot do \cdot d\omega \cdot dt$. Mithin gilt:

$$(4)\quad \left\{ \begin{array}{l} b_1' \cdot do \cdot d\omega \cdot dt = \\ = \dfrac{N \cdot M^2}{2 r^3} \displaystyle\int_0^{2\pi} \int_{\Theta_0}^{\pi} F(\xi^*, \eta^*, \zeta^*) \frac{\cos \frac{\Theta}{2}}{\sin^3 \frac{\Theta}{2}}\, d\Theta \cdot d\varphi \cdot do \cdot d\omega \cdot dt. \end{array} \right.$$

Bei den bis jetzt durchgeführten Berechnungen der Anzahlen a_1' und b_1' hatten wir immer nur von der Anziehung der positiven Ionen auf die negativen gesprochen, die gegenseitige Abstoßung der negativen Ionen jedoch unberücksichtigt gelassen. Man sieht aber leicht ein, daß dieselbe Hyperbel, die das negative Ion unter dem Einflusse einer in dem Brennpunkte F befindlichen anziehenden Kraft beschrieb, auch dann zustande kommt, wenn in dem anderen Brennpunkte F' eine abstoßende Kraft wirkt. Da nun nach einem bekannten Satze der elementaren Geometrie die Brennpunkte F und F' einer Hyperbel von den Asymptoten dieselben Abstände haben, so ist die Rechnung in diesem Falle genau dieselbe wie oben. Wir erhalten daher für die Formeln (3) und (4) unter alleiniger Berücksichtigung der gegenseitigen Abstoßung der negativen Ionen dieselben Ausdrücke wie hier. Wollen wir also die Werte $a_1 \cdot do \cdot d\omega \cdot dt$ und $b_1 \cdot do \cdot d\omega \cdot dt$ berechnen, die sowohl unter der Einwirkung Coulombscher Anziehung als auch Abstoßung zustande kommen, so müssen wir die Formeln (3) und (4) noch mit 2 multiplizieren und erhalten, wenn wir (3) und (4) zusammenfassen, als schließliches Resultat:

$$(5) \quad b_1 - a_1 = \frac{N \cdot M^2}{r^3} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_{\Theta_0}^{\pi} \Theta \{F(\xi^*, \eta^*, \zeta^*) - F(\xi, \eta, \zeta)\} \frac{\cos\frac{\Theta}{2}}{\sin^3\frac{\Theta}{2}} d\Theta \cdot d\varphi.$$

2. *Berechnung von a_2 und b_2.* Bei dieser Berechnung handelt es sich um die Änderung, die die Anzahl der in $do \cdot d\omega$ befindlichen negativen Ionen in der Zeit dt durch Zusammenstöße mit den festen Molekülen erleidet. Um diese Aufgabe zu lösen, zählen wir wieder ab, wie viele Ionen infolge Zusammenprallens mit festen Molekülen aus $do \cdot d\omega$ austreten ($a_2 \cdot do \cdot d\omega \cdot dt$) und wie viele Ionen in $do \cdot d\omega$ eintreten ($b_2 \cdot do \cdot d\omega \cdot dt$). Wir überlegen zunächst, wie viele der $F \cdot do \cdot d\omega$ negativen Ionen in $do \cdot d\omega$ mit den $N^* \cdot do$ festen Molekülen in do während der Zeit dt zusammenstoßen. Um diese Rechnung ausführen zu können, denken wir uns um ein jedes der festen Moleküle mit dem Radius $\frac{\sigma + \sigma^*}{2}$ (σ ist der Durchmesser eines Ions, σ^* derjenige eines Moleküls) eine Kugel beschrieben. Dann werden mit einem Moleküle nur dann Ionen zusammenstoßen können, wenn ihre Mittelpunkte auf

dieser Kugel von Radius $\frac{\sigma + \sigma^*}{2}$ liegen. Während der Zeit dt werden daher mit einem Moleküle nur so viele Zusammenstöße in $do \cdot d\omega$ stattfinden können, als Ionenmittelpunkte in dieser Zeit mit der Geschwindigkeit r auf die Kugel auffliegen werden. Die Anzahl dieser Ionen läßt sich durch die folgende Überlegung berechnen: Auf der Oberfläche der Kugel von dem Durchmesser $\sigma + \sigma^*$ grenzen wir das Gebiet $\left(\frac{\sigma + \sigma^*}{2}\right)^2 dk$ — dk ist das Flächenelement der Einheitskugel — ab. Dann werden dieses Gebiet in der Zeit dt alle die Ionenmittelpunkte mit der Geschwindigkeit r treffen, die den auf demselben errichteten Zylinder von der Höhe $r \cdot \cos \vartheta \cdot dt$ — ϑ ist der Winkel, den die Geschwindigkeitsrichtung r mit der Achse von Ion und Molekül bildet — erfüllen. Diese Anzahl ist nach der Definition von F:

$$F \cdot r \cdot \cos \vartheta \left(\frac{\sigma + \sigma^*}{2}\right)^2 dk \cdot d\omega \cdot dt .$$

Wir integrieren über die Oberfläche der Kugel und dividieren durch 2, da nur der der Geschwindigkeitsrichtung r zugewandte Teil der Kugeloberfläche in Betracht kommt:

$$\frac{1}{2} \int F \cdot r \cdot \cos \vartheta \left(\frac{\sigma + \sigma^*}{2}\right)^2 dk \cdot d\omega \cdot dt .$$

So viele Ionen werden in der Zeit dt mit einem festen Moleküle zusammenstoßen. Mit $N^* do$ Molekülen werden also während dt

$$(6) \quad a_2 \cdot do \cdot d\omega \cdot dt = \tfrac{1}{2} N^* \left(\frac{\sigma + \sigma^*}{2}\right)^2 \int F \cdot r \cdot \cos \vartheta \, dk \cdot do \cdot d\omega \cdot dt$$

Ionen in $do \cdot d\omega$ zusammenstoßen.

Bei der Berechnung von $b_2 \cdot do \cdot d\omega \cdot dt$, der Anzahl derjenigen Ionen, die durch Zusammenstoß mit den festen Molekülen während der Zeit dt nach $do \cdot d\omega$ hineinfallen, gehen wir aus von den Formeln für den elastischen Stoß:

$$(7) \quad \begin{cases} \bar{\xi} = \xi - 2\,l\,V, \\ \bar{\eta} = \eta - 2\,m\,V, \\ \bar{\zeta} = \zeta - 2\,n\,V. \end{cases}$$

Hierbei sind $\bar{\xi}$, $\bar{\eta}$, $\bar{\zeta}$ die Geschwindigkeitskomponenten der negativen Ionen nach dem Zusammenstoß mit den festen Molekülen und l, m, n, die Richtungskosinusse der Achse von Ion und Molekül, während V die Bedeutung hat:

$$(8) \quad V = l\xi + m\eta + n\zeta = r \cdot \cos \vartheta .$$

Die Formeln (7) stellen eine lineare homogene Transformation dar, die die Invarianten besitzt:

$$(9) \qquad r^2 = \bar{r}^2 \quad \text{oder:} \quad \xi^2 + \eta^2 + \zeta^2 = \bar{\xi}^2 + \bar{\eta}^2 + \bar{\zeta}^2$$

und $\overline{V^2} = V^2$ oder auch $|r| = |\bar{r}|$ und $|V| = |\overline{V}|$.

Ferner ist natürlich auch hier wieder der Liouvillesche Satz erfüllt:

$$(9a) \qquad d\xi\, d\eta\, d\zeta = d\bar{\xi}\, d\bar{\eta}\, d\bar{\zeta} \quad \text{oder:} \quad d\omega = d\bar{\omega}.$$

Den Ausdruck für $b_2 \cdot do \cdot d\omega \cdot dt$ werden wir jetzt leicht dadurch finden, daß wir aus der Anzahl der in do überhaupt zusammenstoßenden Ionen diejenigen mit der Geschwindigkeit $\bar{r} = (\bar{\xi}, \bar{\eta}, \bar{\zeta})$ herausgreifen, die sich nach dem Zusammenstoße in $r = (\xi, \eta, \zeta)$ verwandelt. Die Anzahl dieser Ionen ist nach (6):

$$\tfrac{1}{2} N^* \left(\frac{\sigma + \sigma^*}{2}\right)^2 \int \bar{r} \cdot \cos\vartheta \cdot F(\bar{\xi}, \bar{\eta}, \bar{\zeta})\, dk \cdot do\; d\omega\; dt$$

oder nach Formel (9):

$$(10) \quad \left\{ \begin{array}{l} b_2 \cdot do \cdot d\omega \cdot dt \\ \quad = \tfrac{1}{2} N^* \left(\dfrac{\sigma + \sigma^*}{2}\right)^2 \int r \cdot \cos\vartheta \cdot F(\bar{\xi}, \bar{\eta}, \bar{\zeta})\, dk \cdot do \cdot d\omega \cdot dt. \end{array} \right.$$

Fassen wir die Formeln (6) und (10) zusammen, so erhalten wir das Endresultat:

$$(11) \quad b_2 - a_2 = \tfrac{1}{2} N^* \left(\frac{\sigma + \sigma^*}{2}\right)^2 \int \{F(\bar{\xi}, \bar{\eta}, \bar{\zeta}) - F(\xi, \eta, \zeta)\}\, r \cdot \cos\vartheta \cdot dk.$$

Wir setzen die Formeln (5) und (11) in unsere Gleichung (1) ein; dann lautet die Bedingungsgleichung für die Fundamentalfunktion F:

$$(12) \quad \left\{ \begin{array}{l} \dfrac{N \cdot M^2}{r^3} \displaystyle\int_0^{2\pi} \int_{\Theta_0}^{\pi} \{F(\xi^*, \eta^*, \zeta^*) - F(\xi, \eta, \zeta)\} \dfrac{\cos\dfrac{\Theta}{2}}{\sin^2\dfrac{\Theta}{2}}\, d\Theta\; d\varphi \\ + \tfrac{1}{2} N^* \left(\dfrac{\sigma + \sigma^*}{2}\right)^2 \displaystyle\int \{F(\bar{\xi}, \bar{\eta}, \bar{\zeta}) - F(\xi, \eta, \zeta)\}\, r \cdot \cos\vartheta\, dk = [F]. \end{array} \right.$$

Diese Gleichung wollen wir die fundamentale Integralgleichung der Elektrolyse nennen.

§ 2. Einige Bemerkungen zu der Ableitung der Integralgleichung der Elektrolyse.[1])

Bei der im vorigen Paragraphen gegebenen Ableitung der Integralgleichung der Elektrolyse mußten wir einige das Problem vereinfachende Annahmen machen. Die Beantwortung der Frage nach der Berechtigung dieser Annahmen verschoben wir hierher, um dort schneller zum Ziele gelangen zu können. So haben wir 1. noch einiges über die Konstante M des Coulombschen Gesetzes nachzutragen und 2. zu erklären, warum die Ablenkungswinkel Θ stets oberhalb der Grenze Θ_0 liegen müssen. Ferner schulden wir noch den Nachweis dafür, daß die Annahmen erlaubt sind: 3. Die positiven Ionen sind fest, und 4. Es ist bei der Berechnung der Änderung der Anzahl negativer Ionen in dem Parallelepiped $do \cdot d\omega$ durch Anziehung oder Abstoßung von der Existenz der festen Moleküle abzusehen.

1. *Die Konstante M des Coulombschen Gesetzes.* Wie wir im vorigen Paragraphen sahen, lautete das Coulombsche Gesetz:

$$K = \frac{M}{\varrho^2} \cdot$$

Hierbei ist unter Nichtberücksichtigung der Dielektrizitätseigenschaft des Lösungsmittels unter M zu verstehen:

$$M = \frac{e^2}{m},$$

wo e die Ladung der Ionen und m die Masse des angezogenen Ions bedeutet.

Sehen wir dagegen das Lösungsmittel als ein homogenes Medium mit der Dielektrizitätskonstanten ε an, so ist für die Konstante M zu schreiben:

$$M = \frac{e^2}{\varepsilon \cdot m}.$$ [2])

Dieser Ansatz ist einerseits richtig, wenn die Dimensionen der Ionen, die vielleicht auch mit Wassermolekülen beladen sind, groß gegen die Abstände der festen Moleküle sind. Denn dann sind wir berechtigt, die Ionen als geladene feste Körper

1) Analoge Betrachtungen finden sich bei P. Hertz, a. a. O.

2) Vgl. Abraham, Theorien der Elektrizität, Bd. 1. § 51. 3. Aufl. 1907.

(Hollundermarkkügelchen) in einem homogenen Dielektrikum anzusehen.[1]) Andererseits[2]) würde dieser Ansatz auch dann Geltung haben, wenn die Ionen sehr klein sind, und sie daher imstande sind, entweder die festen Molekule zu durchdringen, oder wenigstens den beiden Polen des Dipols, als welchen wir uns die Lösungsmittelmoleküle vorzustellen haben, außer ordentlich nahe zu kommen, ja sogar auch zwischen sie zu treten. Denn dann ist für das elektrische Feld der über das ganze Dielektrikum genommene Mittelwert zu nehmen. Schließlich ist es auch möglich, daß die Ionen die Dipole des Lösungsmittels nicht durchdringen und von ihnen Abstände besitzen, die groß gegen die Moleküldimensionen sind. Diese Möglichkeit des gegenseitigen Verhältnisses von Dipol und Ion hat die größte Wahrscheinlichkeit für sich. In diesem Falle ist dann nach einer von Gans zur Behandlung der Dielektrika nach H. A. Lorentz angegebenen Methode für das elektrische Feld der Mittelwert $\mathfrak{e}^2$, zu nehmen, zu dem auch die Dipol-Beiträge liefern, d. h. es ist nach der von Gans ausgeführten Berechnung zu setzen:

$$\mathfrak{e} = \mathfrak{E} + \frac{4\pi}{3}\mathfrak{P},$$

wo $\mathfrak{E}$ der über das ganze Dielektrikum genommene Mittelwert der elektrischen Feldstärke ist und $\mathfrak{P}$ den Polarisationsvektor bedeutet, oder auch:

$$\overline{\mathfrak{e}} = \frac{\varepsilon + 2}{3}\mathfrak{E}.$$

In diesem Falle ist dann, wie leicht ersichtlich, für die Konstante M zu setzen:

$$M = \frac{\varepsilon + 2}{3\varepsilon} \cdot \frac{e^2}{m}$$

oder wenn ε sehr groß ist:

$$M = \frac{e^2}{3m}.$$

In allen anderen Fällen, wie z. B. wenn die Ionen zwar von außen recht nahe an die Pole herantreten, aber nicht zwischen sie treten können, wird keiner von diesen Ausdrücken für M

1) Vgl. M. Abraham, Theorie der Elektrizität, Bd. 1. § 51. 3. Aufl. 1907.

2) Vgl. R. Gans, Göttinger Nachr. 1910. p. 230f.

zu erwarten sein, sondern ein dazwischen gelegener. Da wir die Dimensionen der Ionen nicht kennen, sondern hierüber nur Vermutungen hegen können, wird es daher am zweckmäßigsten sein, keinen von diesen Ausdrücken für M für den allein richtigen zu halten und, wie wir es bisher getan haben, M in den Formeln beizubehalten.

2. *Die untere Grenze für den Ablenkungswinkel* Θ_0. Bei der Berechnung der Integralgleichung hatten wir die Behauptung aufgestellt, der Ablenkungswinkel Θ dürfe nie unterhalb der Grenze Θ_0 liegen (vgl. § 1. 1, p. 17). Um den Inhalt dieser Behauptung einzusehen, erinnern wir uns der Formel (2) (p. 16):

$$p = \frac{M}{r^2} \operatorname{ctg} \frac{\Theta}{2}. \tag{2}$$

Würden wir jede noch so kleine Ablenkung Θ für möglich erklären, so würde nach (2) mit stetig abnehmendem Θ das p über jede Grenze wachsen. Und es müßten von den negativen Ionen Hyperbeln mit beliebig großem p um die positiven Ionen beschrieben werden können (vgl. Fig. 2, p. 14). Dies scheint jedoch unmöglich, weil im Falle zu flacher Hyperbeln das bewegliche negative Ion nicht mehr allein unter der Wirkung der vom Brennpunkte aus geübten anziehenden Kraft stehen würde, sondern in diesem Falle andere positive Ionen, die den betreffenden negativen Ionen viel näher liegen würden, viel stärkere Kräfte auf dieselben ausüben würden. Die Bahn der negativen Ionen wird daher mit großer Wahrscheinlichkeit in Wirklichkeit eine ganz andere sein als die flache Hyperbel. Aus diesem Grunde sind wir zu der Annahme berechtigt, daß der Abstand p der beweglichen Ionen von dem anziehenden Zentrum stets unterhalb einer bestimmten Grenze P liegen muß, durch die dann auch der Winkel Θ_0 gegeben ist:

$$P = \frac{M}{r^2} \operatorname{ctg} \frac{\Theta_0}{2}. \tag{13}$$

Diese Grenze P soll nach dem eben Gesagten dadurch bestimmt sein, daß das negative Ion im Abstande P von der anziehenden Kraft noch vorwiegend unter deren Einfluß steht. Dies wird mit sehr großer Wahrscheinlichkeit stets dann der Fall sein, wenn wir verlangen, daß der Abstand p niemals größer als der mittlere Ionenabstand $\mathfrak{a}$ werden darf:

$$p \leqq \mathfrak{a}.$$

Wir werden daher mit den wirklichen Vorgängen am besten übereinstimmen, wenn wir P als den mittleren Ionenabstand und Θ_0 als den dazugehörigen kleinsten Ablenkungswinkel ansehen.

3. *Die ruhenden positiven Ionen.* Der Berechnung des Ausdrucks $(b_1 - a_1) \cdot do \cdot d\omega \cdot dt$ (vgl. p. 12) lag die Annahme zugrunde: Die positiven Ionen liegen fest; die negativen Ionen sind beweglich. Diese Annahme verträgt sich in keiner Weise mit der durch die Erfahrung bestätigten Tatsache, daß sowohl die negativen wie auch die positiven Ionen beweglich sind. Wenn wir dennoch die unter dieser Annahme abgeleiteten Formeln beibehalten wollen, so müssen wir zeigen, warum unsere durch die Rechnung geforderte Annahme den tatsächlichen Verhältnissen nicht widerspricht.

Im Punkte F befinde sich ein positives Ion; außerdem sei ein Schwarm negativer Ionen mit der bestimmt angegebenen Geschwindigkeit $r = (\xi, \eta, \zeta)$ vorhanden. Dann mögen alle diejenigen Hyperbeln betrachtet werden, die diese Geschwindigkeit r auf Grund von Ablenkungen innerhalb gegebener Grenzen in andere Geschwindigkeiten verwandeln. Diese Hyperbeln haben alle denselben Brennpunkt F, eben den Sitz des wirkenden positiven Ions, und laufen an ihrem einen Ende parallel. Wir wollen ihren Inbegriff eine Hyperbelröhre nennen.[1]) Es wird dann bei vorgeschriebener Ablenkung und Ablenkungsschwankung zu jeder bestimmt gegebenen Geschwindigkeit eine bestimmte Hyperbelröhre gehören. Eine jede solche Hyperbelröhre können wir in hinreichend großer Entfernung vom Brennpunkte mit Endquerschnitten versehen, und wissen dann, daß ein negatives Ion, das durch den einen Querschnitt eintritt, die ganze Röhre bis zum anderen Querschnitt durchläuft. Es werden also auch alle $a_1 \cdot do \cdot d\omega \cdot dt$ negativen Ionen, die $d\omega$ infolge Coulombscher Anziehung oder Abstoßung während der Zeit dt verlassen, ein System solcher Hyperbelröhren, deren Brennpunkte die Orte der positiven

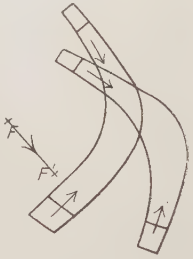

Fig. 4.

1) Diese Einführung des Begriffes der Hyperbelröhre findet man bei P. Hertz, a. a. O.

Ionen in do sind, durchfliegen, um nach Verlauf der Zeit dt in $d\omega^*$ anzulangen. Auf dem umgekehrten Wege werden die $b_1 \cdot do \cdot d\omega \cdot dt$ Ionen durch dasselbe System von Hyperbelröhren von $d\omega^*$ nach $d\omega$ wandern.

Liegen die positiven Ionen nicht fest, sondern sind sie beweglich, so haben sie einmal eine bestimmte Geschwindigkeit und Geschwindigkeitsrichtung; andererseits ziehen nicht nur die positiven Ionen die negativen an, sondern auch umgekehrt die negativen die positiven. Ein positives Ion, das sich zu Beginn der Zeit dt in F befand, wird jetzt nicht mehr in F bleiben, sondern wird nach Verlauf der Zeit dt nach irgendeinem anderen Punkte F' gelangt sein. Zu F' gehört dann ebenfalls eine bestimmte Hyperbelröhre, in deren Inneren sich diejenigen negativen Ionen bewegen werden, die unter dem Einflusse des in F' befindlichen positiven Ions stehen. Die negativen Ionen in der zu F gehörigen Hyperbelröhre werden infolgedessen während dt nicht mehr die ganze Röhre von Anfang bis zu Ende durchlaufen, sondern sie werden in jedem Augenblick eine Bewegungstendenz innerhalb derjenigen Hyperbelröhre erhalten, die zu dem Brennpunkt gehört, in dem sich das gerade ausschließlich wirkende positive Ion momentan befindet. Fassen wir irgendeine bestimmte Hyperbelröhre ins Auge, so wird die durch die jetzt ebenfalls mögliche Beweglichkeit der positiven Ionen bewirkte Änderung in der Bewegung der negativen Ionen sich so äußern, daß die Ionen die Röhre nicht mehr vom Anfange bis zum Ende durchlaufen, sondern daß ständig Ionen von anderen Hyperbelröhren her durch die Mantelfläche in die Röhre eindringen und nach anderen Hyperbelröhren aus ihr austreten. Unsere Annahme ruhender positiver Ionen, d. h. die Annahme, die negativen Ionen durchlaufen die Röhre von Anfang bis zu Ende, ist daher, da es sich bei der Berechnung von a_1 und b_1 nicht um die Verfolgung des Weges eines negativen Ions, sondern um eine Anzahlenberechnung handelt, gleichbedeutend mit der Annahme, in einem bestimmten Querschnitt der Röhre ist die Dichte der negativen Ionen zeitlich konstant, d. h. es treten in jedem Augenblicke ebenso viele Ionen durch die Mantelfläche der Röhre heraus, als in dieselbe eindringen. Und diese Annahme ist im Falle des stationären Zustandes, für den allein unsere ganze Rechnung durchführbar ist, stets

erlaubt, da dann die Dichte der Ionen in der Hyperbelröhre allein vom Orte und nicht von der Zeit abhängt.

In genau derselben Weise erledigt sich der Fall der

4. *festen Moleküle in den Hyperbelröhren.* Hierbei handelt es sich um die Frage, ob durch die Annahme fester Moleküle die Berechnung des Ausdruckes $(b_1 - a_1) \cdot do \cdot d\omega \cdot dt$ in irgendeiner Weise modifiziert wird oder nicht, d. h. ob durch die Anwesenheit fester Moleküle in den Hyperbelröhren die Anzahl der sie durchfliegenden Ionen geändert wird. Sind feste Moleküle in den Röhren vorhanden, so werden die sie durcheilenden Ionen mit ihnen zusammenprallen und infolgedessen durch die Mantelfläche der Röhre hinausgestoßen werden, während andererseits Ionen, die außerhalb der Röhre mit festen Molekülen zusammenstießen, in dieselbe eintreten werden. Wenn wir also bei der Rechnung von der Anwesenheit fester Moleküle absehen wollen, so heißt dies wieder, die Anzahl der eindringenden Ionen muß in jedem Augenblick gleich der Anzahl der austretenden sein, was, wie wir oben sahen, im Falle des stationären Zustandes stets erlaubt ist.

§ 3. Auflösung der Integralgleichung und Berechnung der Leitfähigkeit.

Im § 1 hatten wir für die Integralgleichung der Elektrolyse gefunden:

$$(12)\quad \begin{cases} \dfrac{M^2 N}{r^3} \displaystyle\int_0^{2\pi} \int_{\Theta_0}^{\pi} \{F(\xi^*, \eta^*, \zeta^*) - F(\xi, \eta, \zeta)\} \dfrac{\cos\frac{\Theta}{2}}{\sin^3\frac{\Theta}{2}} d\Theta\, d\varphi \\ + \frac{1}{2} N^* \left(\dfrac{\sigma + \sigma^*}{2}\right)^2 \int \{F(\bar{\xi}, \bar{\eta}, \bar{\zeta}) - F(\xi, \eta, \zeta)\} r \cdot \cos\vartheta\, dk = [F] \end{cases}$$

oder, wenn wir die Bezeichnungen einführen:

$$F(\xi^*, \eta^*, \zeta^*) = F^*$$
$$F(\bar{\xi}, \bar{\eta}, \bar{\zeta}) = \bar{F}$$

und für die Integrationsvariable Θ: $\Theta/2 = \vartheta$ schreiben:

$$(12')\quad \begin{cases} \dfrac{2M^2 N}{r^3} \displaystyle\int_0^{2\pi} \int_{\vartheta_0}^{\pi/2} (F^* - F) \dfrac{\cos\vartheta}{\sin^3\vartheta} d\vartheta \cdot d\varphi \\ + \frac{1}{2} N^* \left(\dfrac{\sigma + \sigma^*}{2}\right)^2 \int (\bar{F} - F)\, r \cos\vartheta\, dk = [F]. \end{cases}$$

Zur Lösung dieser Integralgleichung verfahren wir nach einer von Hilbert für eine ähnliche Gleichung der kinetischen Gastheorie angegebenen Methode[1]), d. h. wir stellen die Lösung in Form einer Reihe:

$$F = \frac{A}{\varkappa} + B + \Gamma\varkappa + \dots \tag{14}$$

dar, wobei $\varkappa$ einen Parameter bedeutet, den wir gemäß den physikalischen Umständen von der Größenordnung der mittleren freien Weglänge wählen:

$$\varkappa = \frac{1}{N^*\left(\frac{\sigma + \sigma^*}{2}\right)\pi} \tag{15}$$

und die Koeffizienten $A, B, \Gamma \dots$ noch zu bestimmende Funktionen der Argumente $x, y, z; \xi, \eta, \zeta$ sind.

Unsere Aufgabe besteht darin, alle diejenigen Lösungen der Gleichung (12) zu finden, die durch die Potenzreihenentwicklung (14) dargestellt werden. Zu diesem Zwecke tragen wir (15) in (12′) ein:

$$\frac{2NM^2}{r^3}\int_0^{2\pi}\int_{\vartheta_0}^{\pi/2}(F^* - F)\frac{\cos\vartheta}{\sin^3\vartheta}\,d\vartheta\cdot d\varphi + \frac{1}{2\pi}\cdot\frac{1}{\varkappa}\int(\bar{F} - F)r\cdot\cos\vartheta\,dk = [F]$$

und finden durch Einsetzen von (14) in diese Gleichung, wenn wir die Koeffizienten gleich hoher Potenzen von $\varkappa$ auf beiden Seiten gleich setzen, die folgenden linearen Integralgleichungen zur Bestimmung der unbekannten Funktionen $A, B, \Gamma \dots$:

$$\text{I.}\quad \frac{1}{2\pi}\int(\bar{A} - A)r\cdot\cos\vartheta\,dk = 0,$$

$$\text{II.}\quad \frac{2NM^2}{r^3}\int_0^{2\pi}\int_{\vartheta_0}^{\pi/2}(A^* - A)\frac{\cos\vartheta}{\sin^3\vartheta}\,d\vartheta\,d\varphi + \frac{1}{2\pi}\int(\bar{B} - B)\,r\cdot\cos\vartheta\,dk = [A],$$

$$\text{III.}\quad \frac{2NM^2}{r^3}\int_0^{2\pi}\int_{\vartheta_0}^{\pi/2}(B^* - B)\frac{\cos\vartheta}{\sin^3\vartheta}\,d\vartheta\,d\varphi + \frac{1}{2\pi}\int(\bar{\Gamma} - \Gamma)\,r\cdot\cos\vartheta\,dk = [B] \quad \text{usw.}$$

1) Vgl. D. Hilbert, Theorie der linearen Integralgleichungen, Kap. XXII.

Die Lösungen dieser Integralgleichungen liefern uns, je nachdem, an welcher Stelle wir die Reihe (14) abbrechen, unsere Fundamentalfunktion F in erster, zweiter, dritter usw. Näherung.

1. *Die erste Näherung für die Funktion F.* Die erste Näherungsgleichung:

$$\frac{1}{2\pi}\int (\bar{A} - A)\, r \cos\vartheta \, dk = 0 \tag{16}$$

wurde von Boltzmann bereits in folgender Weise gelöst: Wir multiplizieren (16) mit $\lg A$ und integrieren über alle ξ, η, ζ:

$$\frac{1}{2\pi}\int\int \lg A\,(\bar{A} - A) r \cdot \cos\vartheta \, dk \cdot d\omega = 0\,,$$

da die Transformation (7) die Invariante $r\, d\omega = \bar{r}\, d\bar{\omega}$ (vgl. p. 20) besitzt, so gilt die Relation:

$$\int\int \lg A(\bar{A} - A) r \cdot \cos\vartheta \, dk\, d\omega = -\int\int \lg \bar{A}(\bar{A} - A) r \cos\vartheta \, dk \cdot d\omega$$

und daher dürfen wir schreiben:

$$\frac{1}{4\pi}\int\int \lg \frac{\bar{A}}{A}(\bar{A} - A) r \cos\vartheta \, dk \cdot d\omega = 0\,.$$

Da der Integrand in diesem Integrale stets positiv ausfallen muß, so folgt:

$$\bar{A} - A = 0$$

oder:

$$\bar{A} = A = Fkt\,(r^2)\,.$$

Um diese Funktion von r^2 bestimmen zu können, machen wir für A die Annahme[1]):

$$A = \Xi \cdot H \cdot Z\,,$$

wo Ξ eine reine Funktion von ξ, H eine reine Funktion von η und Z eine reine Funktion von ζ bedeutet. Dann folgt, wenn wir zweimal logarithmisch nach ξ differentiieren, da A nur von r^2 abhängt:

$$\frac{\partial^2 l\,\Xi}{\partial\,\xi^2} = \frac{\partial^2 l\,A}{\partial\,(r^2)^2}\,4\,\xi^2 + 2\,\frac{\partial\,l\,A}{\partial\,(r^2)}\,,$$

1) Diese Annahme läuft physikalisch darauf hinaus, daß wir sagen: Im Falle der ersten Näherung, d. h. in dem Falle, daß kein elektrischer Strom durch den Elektrolyten hindurchfließt, ergibt sich die Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung.

woraus sich für $\xi = 0$ ergibt:

$$\frac{\partial\, l\, A}{\partial\,(r^2)} = \text{const.} \quad \text{oder:} \quad l\, A = \text{const.}\, r^2 + \text{const.}$$

Diese Relation gilt, da A von ξ nicht direkt abhängt, ganz allgemein. Es wird also für A erhalten:

$$A = \mathsf{A} \cdot e^{-\mathsf{B} r^2},$$

wo A und B zwei Funktionen von x, y, z bedeuten, die bestimmt sind durch die Anzahl der Ionen in der Volumeneinheit:

$$N = \int F\, d\omega$$

und durch das mittlere Geschwindigkeitsquadrat:

$$h = \frac{1}{N} \int F \cdot r^2 \cdot d\omega,$$

wenn wir hierin für F die erste Annäherung $F_0 = A/\varkappa$ setzen. Führen wir diese Rechnung aus, so ergibt sich für die Verteilungsfunktion F in erster Näherung:

$$F_0 = \left(\frac{3}{2\pi h}\right)^{3/2} \cdot N \cdot e^{-\frac{3}{2h} r^2}, \tag{17}$$

wo h und N Funktionen von x, y, z sind. Bezeichnen wir mit $\mathfrak{i}$ den Anteil von der Stromdichte, der den positiven oder negativen Ionen verdankt wird:

$$\begin{cases} \mathfrak{i}_x = e \int F \xi\, d\omega \\ \mathfrak{i}_y = e \int F \eta\, d\omega \\ \mathfrak{i}_z = e \int F \zeta\, d\omega \end{cases} \tag{18}$$

so erkennen wir durch Einsetzen von (17) in (18) sofort, daß im Falle der ersten Näherung alle Ionen ruhen, d. h. daß kein Stromdurchgang durch den Elektrolyten stattfindet.

2. *Die zweite Näherung für die Funktion F.* Die Integralgleichung für die zweite Näherung lautete:

$$\frac{2 N M^2}{r^3} \int_0^{2\pi} \int_{\vartheta_0}^{\pi/2} (A^* - A) \frac{\cos\vartheta}{\sin^3\vartheta}\, d\vartheta \cdot d\varphi + \frac{1}{2\pi} \int (\bar{B} - B) r \cdot \cos\vartheta\, d k = [A].$$

In dieser Gleichung muß, da A eine reine Funktion von r^2 ist, und die Transformation von A in A^* die Invariante r^2 besitzt (vgl. p. 16), das erste Integral verschwinden, so daß

wir es in diesem Falle nur mit der Integralgleichung zu tun haben:

$$(19) \qquad \frac{1}{2\pi}\int (\bar{B} - B) r \cdot \cos\vartheta \, dk = [A].$$

Für die Lösbarkeit dieser Integralgleichung ist es von entscheidender Bedeutung, ob sie sich als eine lineare (orthogonale) Integralgleichung zweiter Art herausstellt oder nicht, d. h. ob das Integral auf der linken Seite von (19) in die Gestalt:

$$\varphi(s) + \int K(s,t)\,\varphi(t)\,dt$$

— $K(s,t)$ heißt der Kern der Integralgleichung — gebracht werden kann. Um dies zu zeigen, müssen wir eine Transformation des Integrals in (19) vornehmen.[1]) Wir führen also Polarkoordinaten ein:

$$\xi = r\lambda\,,\ \eta = r\mu\,,\ \zeta = r\nu; \qquad \bar{\xi} = r\bar{\lambda}\,,\ \bar{\eta} = r\bar{\mu}\,,\ \bar{\zeta} = r\bar{\nu}\,,$$

$$dk = \frac{dm \cdot dn}{l}$$

— l, m, n haben die bereits p. 20 angegebene Bedeutung —, in denen sich das Integral in (19) folgendermaßen schreiben läßt:

$$(20) \quad \frac{1}{2\pi}\int \{B(r\bar{\lambda}, r\bar{\mu}, r\bar{\nu}) - B(r\lambda, r\mu, r\nu)\} r \cdot \cos\vartheta \frac{dm \cdot dn}{l}.$$

Unsere Integraltransformation soll nun darin bestehen, an Stelle der Integrationsvariabeln m, n die neuen Integrationsvariabeln $\bar{\mu}$, $\bar{\nu}$ einzuführen[2]), die miteinander durch die Formeln (7) in folgender Beziehung stehen:

$$(7) \qquad \left.\begin{aligned} \bar{\lambda} &= \lambda - 2l\cos\vartheta \\ \bar{\mu} &= \mu - 2m\cos\vartheta \\ \bar{\nu} &= \nu - 2n\cos\vartheta \end{aligned}\right\} \cos\vartheta = \lambda l + \mu m + \nu n.$$

Für die Differentiale der zu transformierenden Variabeln gilt bekanntlich die Regel:

---

1) Diese Umformung rührt von M. Born her und findet sich in der Dissertation von H. Bolza (Göttingen 1913) veröffentlicht.

2) Geometrisch gesprochen bedeutet diese Transformation: Anstatt über alle die Winkel zu integrieren, die die Achse von Ion und Molekül mit den Koordinatenachsen bildet, soll über alle Richtungen der Geschwindigkeit der Ionen nach dem Stoß integriert werden.

$$d\bar{\mu} \cdot d\bar{\nu} = |D| \, dm \cdot dn,$$

wo D die Funktionaldeterminante ist:

$$D = \frac{(\partial \bar{\mu}, \partial \bar{\nu})}{(\partial m, \partial n)} = \begin{vmatrix} -2\cos\vartheta - 2m\mu & -2m\nu \\ -2n\mu & -2\cos\vartheta - 2n\nu \end{vmatrix} =$$

$$= 4\cos^2\vartheta + 4\cos\vartheta\,(m\mu + n\nu) = 8\cos^2\vartheta - 4\cos\vartheta \cdot l\lambda.$$

Mithin gilt:

$$\frac{d\bar{\mu} \cdot d\bar{\nu}}{\bar{\lambda}} = |8\cos^2\vartheta - 4\cos\vartheta\,\lambda l| \, \frac{dm \cdot dn}{\lambda - 2l\cos\vartheta}.$$

Da die Wahl des Koordinatensystems gleichgültig ist, dürfen wir $\lambda = 0$ setzen:

$$\frac{d\bar{\mu} \cdot d\bar{\nu}}{\bar{\lambda}} = 4\cos\vartheta \, \frac{dm \cdot dn}{l}.$$

Setzen wir dies in (20) ein, wobei wir für $\frac{d\bar{\mu} \cdot d\bar{\nu}}{\bar{\lambda}} = d\bar{k}$ wieder schreiben wollen, und bedenken, daß die Integration über dk nicht über die halbe, sondern über die ganze Kugel zu nehmen war, so haben wir das Integral (20) umgeformt in:

$$(20') \qquad \frac{1}{4\pi}\int \{B(r\bar{\lambda}, r\bar{\mu}, r\bar{\nu}) - B(r\lambda, r\mu, r\nu)\} r \, d\bar{k},$$

was wir auch so schreiben können:

$$(20'') \qquad r\left\{\frac{1}{4\pi}\int B(r\bar{\lambda}, r\bar{\mu}, r\bar{\nu}) \, d\bar{k} - B\right\}.$$

Unsere Integralgleichung (19) ist in der Tat eine lineare (orthogonale) Integralgleichung zweiter Art:

$$(19') \qquad r\left\{\frac{1}{4\pi}\int B \, dk - B\right\} = [A]$$

deren Kern den konstanten Wert 1 besitzt. Es ist daher die gesamte Theorie der linearen Integralgleichungen zweiter Art auf sie anwendbar.

Nach dieser Theorie ist insbesondere die Frage nach der Auflösung unserer Integralgleichung (19′) notwendig durch die Lösungen der homogenen Integralgleichung:

$$(21) \qquad r\left\{\frac{1}{4\pi}\int B \, dk - B\right\} = 0$$

bedingt. Da B als diejenige Funktion festgesetzt wurde, die als Lösung der inhomogenen Gleichung (19) bestimmt sein soll, so sei, um Verwechslungen zu vermeiden, die Funktion,

die der homogenen Gleichung (21) genügt, mit $\psi(\xi, \eta, \zeta)$ bezeichnet. Die Lösungen dieser Gleichung — für das Integral linker Hand wählen wir die Form (20′) —:

$$(21') \qquad \frac{1}{4\pi}\int (\bar{\psi} - \psi) r \, d\bar{k} = 0$$

finden wir in ähnlicher Weise wie die der Integralgleichung für die erste Näherung: durch Multiplikation mit ψ und Integration über $d\omega = r^2 \cdot dr \cdot dk$ läßt sich, da wieder die Regel gilt:

$$\begin{aligned} \iiint (\bar{\psi} - \psi)\, \psi \cdot r^3 \cdot dr \cdot dk \cdot d\bar{k} &= -\iiint (\bar{\psi} - \psi)\, \bar{\psi}\, r^3 \cdot dr \cdot dk \cdot d\bar{k} \\ &= \tfrac{1}{2} \iiint (\bar{\psi} - \psi)^2\, r^3 \cdot dr \cdot dk \cdot d\bar{k} \end{aligned}$$

(21′) umformen in:

$$\frac{1}{8\pi}\int\int\int (\bar{\psi} - \psi)^2\, r^3 \cdot dr \cdot dk \cdot d\bar{k} = 0 .$$

Dieses Integral kann nur dann verschwinden, wenn der Integrand Null ist, d. h. wenn gilt:

$$\bar{\psi} - \psi = 0 ,$$

was nur möglich ist, wenn

$$\psi = \text{const.} \quad \text{oder} \quad \psi = \text{Fkt.}\,(r^2) .$$

Die lineare homogene Integralgleichung (21) besitzt demnach nur Lösungen, die Konstanten oder reine Funktionen von r^2 sind.

Hieraus können wir wegen des bekannten Satzes aus der Theorie der linearen Integralgleichungen[1]): Eine lineare inhomogene Integralgleichung zweiter Art:

$$\varphi(s) + \lambda \int K(s, t)\, \varphi(t)\, dt = f(s) ,$$

besitzt, wenn die zugehörige homogene Integralgleichung:

$$\psi(s) + \lambda \int K(s, t)\, \psi(t)\, dt = 0 ,$$

Lösungen ψ hat, dann und nur dann eine Lösung φ, wenn die Orthogonalitätsbedingung erfüllt ist:

$$\int \psi \cdot f \, dt = 0 ,$$

---

1) Dieser Satz gilt bekanntlich nur im Falle eines symmetrischen Kerns, was für unseren Zweck ohne Bedeutung ist, da wir es hier mit einem konstanten Kerne zu tun haben.

bezüglich der Lösbarkeit unserer Integralgleichung (19) folgern: Die Integralgleichung (19) kann nur dann gelöst werden, wenn die Bedingungen erfüllt sind:

$$\int [A]\, d\omega = 0\,,$$
$$\int \text{Fkt.}\,(r^2)\,[A]\, d\omega = 0\,.$$

Diese beiden Gleichungen sind stets identisch erfüllt, wie sich durch Ausrechnung leicht verifizieren läßt.

Haben wir es nicht nur mit der ersten Näherung, sondern mit der Funktion F selbst zu tun, so lauten die Orthogonalitätsbedingungen:

$$\text{(22)} \qquad \begin{cases} \int [F]\, d\omega = 0\,, \\ \int \text{Fkt.}\,(r^2)\,[F]\, d\omega = 0\,, \end{cases}$$

woraus durch Ausrechnung folgt (vgl. unten p. 35 die Berechnung von $[A]$):

$$\frac{\partial}{\partial x}\int F\xi\, d\omega + \frac{\partial}{\partial y}\int F\eta\, d\omega + \frac{\partial}{\partial z}\int F\zeta\, d\omega = 0$$

und wenn wir der Fkt. (r^2) den speziellen Wert r^2 erteilen:

$$\frac{2e}{m}\left\{\mathfrak{E}_x\int F\xi\, d\omega + \mathfrak{E}_y\int F\eta\, d\omega + \mathfrak{E}_z\int F\zeta\, d\omega\right\} + \frac{\partial}{\partial x}\int F\xi r^2\, d\omega + \frac{\partial}{\partial y}\int F\eta r^2\, d\omega + \frac{\partial}{\partial z}\int F\zeta r^2\, d\omega = 0\,.$$

Wegen (18) und wenn wir den Energiestrom einführen:

$$\text{(23)} \qquad \begin{cases} S_x = \frac{m}{2}\int F\xi r^2\, d\omega \\ S_y = \frac{m}{2}\int F\eta r^2\, d\omega \\ S_z = \frac{m}{2}\int F\zeta r^2\, d\omega \end{cases}$$

lassen sich die Gleichungen (22) auch folgendermaßen schreiben:

$$\text{(22')} \qquad \text{div}\,\mathfrak{i} = 0\,; \quad \text{div}\,S = \mathfrak{i}\cdot\mathfrak{E}\,.$$

Wenn also unsere Fundamentalgleichung (1) Lösungen haben soll, so müssen diese Gleichungen stets identisch erfüllt sein, was stets der Fall ist, da diese beiden Gleichungen sich für

ein jedes elektromagnetisches Feld als Folgerung der Maxwellschen Grundgleichungen der Elektrodynamik ergeben.[1]) Sie bilden daher das Analogon zu den hydrodynamischen Gleichungen in der kinetischen Gastheorie.

Die Integralgleichung für die zweite Näherung:

$$r\left\{\frac{1}{4\pi}\int B\,dk - B\right\} = [A] \tag{19'}$$

ist also lösbar, und es handelt sich nun darum, die Lösungen B auch wirklich zu finden. Wir betrachten zunächst die rechte Seite, die nur bekannte Funktionen enthält:

$$[A] = \frac{\partial A}{\partial x}\xi + \frac{\partial A}{\partial y}\eta + \frac{\partial A}{\partial z}\zeta + \frac{\partial A}{\partial \xi}X + \frac{\partial A}{\partial \eta}Y + \frac{\partial A}{\partial \zeta}Z.$$

Hierin sollte (X, Y, Z) die den Ionen durch das äußere elektromagnetische Feld erteilte Beschleunigung bedeuten, die in erster Annäherung dem Vektor der elektrischen Feldstärke $\mathfrak{E}$ proportional ist:

$$X = \frac{e}{m}\Gamma\mathfrak{E}_x; \quad Y = \frac{e}{m}\Gamma\mathfrak{E}_y; \quad Z = \frac{e}{m}\Gamma\mathfrak{E}_z. \tag{23}$$

Γ ist eine Konstante, die vermutlich mit der Dielektrizitätskonstanten ε zusammenhängt: $\Gamma = \frac{\varepsilon + 2}{3}$ (vgl. § 2. 1. p. 23).

Setzen wir nun für A den als Lösung der ersten Näherungsgleichung (16) gefundenen Wert (17) ein, so ergibt eine einfache Rechnung, daß sich $[A]$ darstellen läßt als eine Summe aus Produkten von Funktionen, die teils nur die x, y, z (g), teils nur die ξ, η, ζ (f) zum Argument haben:

$$[A] = A\{g_1 f_1 + g_2 f_2 + g_3 f_3 + g_4 f_4 + g_5 f_5 + g_6 f_6\}$$

wobei bedeuten:

$$\left\{\begin{array}{ll} g_1 = -\frac{3}{2h}\left(\frac{2e\Gamma}{m}\mathfrak{E}_x + \frac{\partial h}{\partial x} - \frac{2}{3}\frac{h}{N}\frac{\partial N}{\partial x}\right) & g_4 = \frac{3}{2h^2}\frac{\partial h}{\partial x} \\ g_2 = -\frac{3}{2h}\left(\frac{2e\Gamma}{m}\mathfrak{E}_y + \frac{\partial h}{\partial y} - \frac{2}{3}\frac{h}{N}\frac{\partial N}{\partial y}\right) & g_5 = \frac{3}{2h^2}\frac{\partial h}{\partial y} \\ g_3 = -\frac{3}{2h}\left(\frac{2e\Gamma}{m}\mathfrak{E}_z + \frac{\partial h}{\partial z} - \frac{2}{3}\frac{h}{N}\frac{\partial N}{\partial z}\right) & g_6 = \frac{3}{2h^2}\frac{\partial h}{\partial z} \end{array}\right. \tag{24}$$

1) Vgl. M. Abraham, Theorie der Elektrizität. Bd. 1. Abschn. 2. Kap. 4. 3. Aufl. 1907. — H. Minkowski, Die Grundgleichungen der Elektrodynamik, p. 44.

und:

$$(25)\qquad \begin{cases} f_1 = \xi & f_4 = \xi\, r^2 \\ f_2 = \eta & f_5 = \eta\, r^2 \\ f_3 = \zeta & f_6 = \zeta\, r^2 . \end{cases}$$

Diese Gestalt der rechten Seite von (19′) legt es nahe, für die Lösung B den Ansatz zu machen:

$$(26)\quad B = A\{g_1\varphi_1 + g_2\varphi_2 + g_3\varphi_3 + g_4\varphi_4 + g_5\varphi_5 + g_6\varphi_6\},$$

wobei die g durch (24) bestimmt sind. Die φ_i $(i = 1 \ldots 6)$ sind noch unbekannte Funktionen von ξ, η, ζ, die, wie man durch Einsetzen dieses Ansatzes für B in (19′) sofort erkennt, den sechs numerischen Integralgleichungen genügen:

$$(27)\qquad r\left\{\frac{1}{4\pi}\int \varphi_i\, dk - \varphi_i\right\} = f_i \qquad (i = 1, 2 \ldots 6)$$

Zur Lösung dieser linearen orthogonalen Integralgleichung verfahren wir am besten nach der von Fredholm angegebenen Methode[1]): Ist mir die lineare Integralgleichung vorgelegt:

$$\varphi(s) = \lambda \int_0^1 K(s,t)\,\varphi(t)\,dt = f(s),$$

und besitzt die zugehörige homogene Integralgleichung Lösungen, so lautet, falls, wie in unserem Falle überhaupt Lösungen existieren, die Lösung:

$$\varphi(s) = f(s) - \lambda \int_0^1 \mathsf{K}(s,t)\, f(t)\, dt$$

wo $\mathsf{K}(s,t)$ den lösenden Kern bedeutet, der in unserem Falle eines konstanten Kernes $K(s,t) = 1$ ebenfalls den konstanten Wert $\mathsf{K}(s,t) = 1$ besitzt.

Die Lösung unserer Gleichung lautet mithin, wenn wir oben für $\mathsf{K}(s,t) = 1$ und $\lambda = 1/4\pi$ setzen:

$$\varphi_i = -\frac{1}{r}\left\{f_i + \frac{1}{4\pi}\int f_i\, dk\right\}.$$

Wie sich durch Ausrechnen leicht verifizieren läßt, sind alle Integrale:

$$\int f_i\, dk = 0 .$$

---

1) Vgl. D. Hilbert, Theorie der linearen Integralgleichungen. I. Abschnitt. — Heywood, Fréchet, L'équation de Fredholm. p. 78.

Die endgültige Lösung von (27) ist also:

$$\varphi_i = -\frac{f_i}{r}$$

und für die unbekannten Funktionen φ erhalten wir somit nach (25) die Werte:

$$(28)\qquad \begin{cases} \varphi_1 = -\dfrac{\xi}{r} & \varphi_4 = -\xi r \\ \varphi_2 = -\dfrac{\eta}{r} & \varphi_5 = -\eta r \\ \varphi_3 = -\dfrac{\zeta}{r} & \varphi_6 = -\zeta r . \end{cases}$$

Setzen wir diese Werte in (26) ein, so erhalten wir die gesuchte Lösung B:

$$B = -A\left\{g_1\frac{\xi}{r} + g_2\frac{\eta}{r} + g_3\frac{\zeta}{r} + g_4\xi r + g_5\eta r + g_6\zeta r\right\}.$$

Da ferner die zu unserer Integralgleichung (19′) gehörige homogene Integralgleichung (21) die Lösungen: Const. und Fkt. (r^2) besitzt, so ist nach einem bekannten Satze aus der Theorie der Integralgleichungen die allgemeinste Lösung von (19′):

$$(29)\qquad \begin{cases} B = -A\left\{g_1\frac{\xi}{r} + g_2\frac{\eta}{r} + g_3\frac{\zeta}{r} + g_4\xi r + g_5\eta r + g_6\zeta r\right\} \\ \qquad\qquad + C_1 A + A C \cdot \text{Fkt.}(r^2), \end{cases}$$

wobei C_1 und die C Konstanten bedeuten, über die wir willkürlich verfügen dürfen.

Nunmehr ergibt sich für die Verteilungsfunktion F in zweiter Näherung nach (17), (24) und (29):

$$(30)\qquad \begin{cases} F_1 = \left(\frac{3}{2\pi h}\right)^{3/2} N e^{-\frac{3}{2h}r^2}\left(1 + \frac{3}{2h}\varkappa\left\{\left(\frac{2eI}{m}\mathfrak{E}_x + \frac{\partial h}{\partial x} - \frac{2}{3}\frac{h}{N}\frac{\partial N}{\partial x}\right)\frac{\xi}{r}\right. \\ \qquad + \left(\frac{2eI}{m}\mathfrak{E}_y + \frac{\partial h}{\partial y} - \frac{2}{3}\frac{h}{N}\frac{\partial N}{\partial y}\right)\frac{\eta}{r} + \left(\frac{2eI}{m}\mathfrak{E}_z + \frac{\partial h}{\partial z}\right. \\ \qquad \left. - \frac{2}{3}\frac{h}{N}\frac{\partial N}{\partial z}\right)\frac{\zeta}{r} - \frac{1}{h}\frac{\partial h}{\partial x}\xi r - \frac{1}{h}\frac{\partial h}{\partial y}\eta r \\ \qquad \left. - \frac{1}{h}\frac{\partial h}{\partial z}\zeta r\right\} + C_1\varkappa + \varkappa C \cdot \text{Fkt.}(r^2)\Big). \end{cases}$$

Die elektrische Stromdichte wird im Falle der zweiten Näherung erhalten, wenn wir (30) in (18) einführen:

$$(18)\qquad \mathfrak{i} = e\int F_1 \cdot (\xi, \eta, \zeta)\, d\omega .$$

Für die x-Komponente von i ergibt sich, da:

$$\int e^{-\frac{3}{2h}r^2}\,\xi\,d\omega = \int_0^{2\pi}\cos\varphi\,d\varphi \cdot \int_0^{\pi}\sin^2\vartheta\,d\vartheta \cdot \int_0^{\infty} e^{-\frac{3}{2h}r^2} r^2\,dr = 0$$

$$\int e^{-\frac{3}{2h}r^2}\,\xi\,\eta\left\{\begin{matrix}\frac{1}{r}\\ r\end{matrix}\right. d\omega = \int_0^{2\pi}\cos\varphi\,\sin\varphi\,d\varphi \cdot \int_0^{\pi}\sin^3\vartheta\,d\vartheta \cdot \int_0^{\infty} e^{-\frac{3}{2h}r^2}\left\{\begin{matrix}r^3\\ r^5\end{matrix}\right. dr = 0$$

$$\int e^{-\frac{3}{2h}r^2}\,\mathrm{Fkt.}(r^2)\,\xi\,d\omega = \int_0^{2\pi}\cos\varphi\,d\varphi \cdot \int_0^{\pi}\sin^2\vartheta\,d\vartheta \cdot \int_0^{\infty} e^{-\frac{3}{2h}r^2}\,\mathrm{Fkt.}(r^2)\,r^3\,dr = 0$$

— dasselbe gilt für die Integrale, die durch zyklische Vertauschung der ξ, η, ζ entstehen — ist:

$$\mathfrak{i}_x = e\left(\frac{3}{2\pi h}\right)^{3/2} N\varkappa\,\frac{3}{2h}\left\{\left(\frac{2e\Gamma}{m}\,\mathfrak{E}_x + \frac{\partial h}{\partial x} - \frac{2}{3}\,\frac{h}{N}\,\frac{\partial N}{\partial x}\right)\int e^{-\frac{3}{2h}r^2}\frac{\xi^2}{r}\,d\omega - \frac{1}{h}\,\frac{\partial h}{\partial x}\int e^{-\frac{3}{2h}r^2}\,\xi^2\,r\,d\omega\right\}\ \text{usw.},$$

oder da:

$$\int e^{-\frac{3}{2h}r^2}\frac{\xi^2}{r}\,d\omega = \int_0^{2\pi}\cos^2\varphi\,d\varphi \cdot \int_0^{\pi}\sin^3\vartheta\,d\vartheta \cdot \int_0^{\infty} e^{-\frac{3}{2h}r^2}\,r^3\,dr = \frac{8\pi h^2}{27}$$

$$\int e^{-\frac{3}{2h}r^2}\,\xi^2\,r\,d\omega = \int_0^{2\pi}\cos^2\varphi\,d\varphi \cdot \int_0^{\pi}\sin^3\vartheta\,d\vartheta \cdot \int_0^{\infty} e^{-\frac{3}{2h}r^2}\,r^5\,dr = \frac{32\pi h^3}{81}$$

ist:

$$(31)\quad \begin{cases} \mathfrak{i}_x = e\,(^2/_3)^{3/2}\,\dfrac{1}{\sqrt{\pi}}\,N\varkappa h^{1/2}\left\{\dfrac{3\,e\,\Gamma}{m\,h}\mathfrak{E}_x - \dfrac{1}{2\,h}\dfrac{\partial h}{\partial x} - \dfrac{1}{N}\dfrac{\partial N}{\partial x}\right\} \\ \text{und ebenso ergibt sich:} \\ \mathfrak{i}_y = e\,(^2/_3)^{3/2}\,\dfrac{1}{\sqrt{\pi}}\,N\varkappa h^{1/2}\left\{\dfrac{3\,e\,\Gamma}{m\,h}\mathfrak{E}_y - \dfrac{1}{2\,h}\dfrac{\partial h}{\partial y} - \dfrac{1}{N}\dfrac{\partial N}{\partial y}\right\} \\ \mathfrak{i}_z = e\,(^2/_3)^{3/2}\,\dfrac{1}{\sqrt{\pi}}\,N\varkappa h^{1/2}\left\{\dfrac{3\,e\,\Gamma}{m\,h}\mathfrak{E}_z - \dfrac{1}{2\,h}\dfrac{\partial h}{\partial z} - \dfrac{1}{N}\dfrac{\partial N}{\partial z}\right\}. \end{cases}$$

Nehmen wir an, das mittlere Geschwindigkeitsquadrat der Ionen h und ihre Dichte N seien konstant:

$$\frac{\partial h}{\partial x} = 0; \qquad \frac{\partial h}{\partial y} = 0; \qquad \frac{\partial h}{\partial z} = 0;$$
$$\frac{\partial N}{\partial x} = 0; \qquad \frac{\partial N}{\partial y} = 0; \qquad \frac{\partial N}{\partial z} = 0;$$

so wird aus (31):

$$\mathfrak{i} = \frac{e^2}{m}\,(^2/_3)^{3/2}\,\frac{3\,\varkappa N\,\Gamma}{\sqrt{\pi}\;h^{1/2}}\,\mathfrak{E} = L_{e0}\,\mathfrak{E},$$

d. h. es gilt das Ohmsche Gesetz. Im Falle der zweiten Näherung stimmt die Leitfähigkeit eines Elektrolyten mit der von H. A. Lorentz in seiner Elektronentheorie berechneten elektrischen Leitfähigkeit der Metalle überein[1]):

$$(32)\qquad L_e = L_{e0} = \frac{e^2}{m}\,(^2/_3)^{3/2}\,\frac{3\,\varkappa N\,\Gamma}{\sqrt{\pi}\cdot h^{1/2}}.$$

Ein Resultat, das um so weniger wundernehmen wird, als die von uns für die Elektrolyse gefundene Integralgleichung der zweiten Näherung (vgl. p. 30) einen ganz ähnlichen Bau zeigt, wie die von H. Bolza für die Elektronentheorie der Metalle angegebenen Integralgleichung der zweiten Näherung.[2])

3. *Die dritte Näherung für die Funktion F.* Die dritte Näherung finden wir durch die Lösung der Integralgleichung (vgl. p. 28):

$$\frac{2\,M^2 N}{r^3}\int_0^{2\pi}\int_{\vartheta_0}^{\pi/2}(B^* - B)\,\frac{\cos\vartheta}{\sin^3\vartheta}\,d\vartheta\,d\varphi + \frac{1}{2\,\pi}\int(\bar{\Gamma} - \Gamma)\,r\cos\vartheta\,dk = [B].$$

1) H. A. Lorentz 1905. p. 503. Verlag v. d. Verg. d. Akad. van Wetensch. Amsterdam.

2) H. Bolza, Dissertation. p. 15.

In dieser Gleichung enthält das erste Integral, wenn ich für B die durch (29) gegebene Lösung der Integralgleichung für die zweite Näherung einsetze, nur bekannte Funktionen; das zweite Integral, das die unbekannte Funktion Γ enthält, hat dieselbe Gestalt wie die linke Seite der Integralgleichung (19) und läßt sich infolgedessen in derselben Weise transformieren. Bringen wir daher alle bekannten Funktionen auf die rechte Seite, so erhalten wir zur Bestimmung von Γ die folgende lineare orthogonale Integralgleichung zweiter Art:

$$(33)\quad r\left\{\frac{1}{4\pi}\int\Gamma\,dk-\Gamma\right\}=[B]-\frac{2M^2N}{r^3}\int_0^{2\pi}\int_{\vartheta_0}^{\pi/2}(B^*-B)\frac{\cos\vartheta}{\sin^3\vartheta}\,d\vartheta\,d\varphi.$$

Die zu dieser Gleichung gehörige homogene Integralgleichung ist identisch mit der Gleichung (21) und besitzt daher auch dieselben Lösungen:

$$\psi=\text{Const.}\quad\text{und}\quad\psi=\text{Fkt.}\,(r^2)$$

die inhomogene Integralgleichung (33) ist also dann und nur dann lösbar, wenn die Orthogonalitätsbedingungen erfüllt sind:

$$\int\left\{[B]-\frac{2M^2N}{r^3}\int_0^{2\pi}\int_{\vartheta_0}^{\pi/2}(B^*-B)\frac{\cos\vartheta}{\sin^3\vartheta}\,d\vartheta\,d\varphi\right\}d\omega=0,$$

$$\int\text{Fkt.}\,(r^2)\left\{[B]-\frac{2M^2N}{r^3}\int_0^{2\pi}\int_{\vartheta_0}^{\pi/2}(B^*-B)\frac{\cos\vartheta}{\sin^3\vartheta}\,d\vartheta\,d\varphi\right\}d\omega=0,$$

oder da wegen der allgemeinen Gleichungen (22):

$$\int[B]\,d\omega=0\quad\text{und}\quad\int\text{Fkt.}\,(r^2)[B]\,d\omega=0$$

verschwinden:

$$\int\left\{\frac{2M^2N}{r^3}\int_0^{2\pi}\int_{\vartheta_0}^{\pi/2}(B^*-B)\frac{\cos\vartheta}{\sin^3\vartheta}\,d\vartheta\,d\varphi\right\}d\omega=0,$$

$$\int\left\{\text{Fkt.}\,(r^2)\frac{2M^2N}{r^3}\int_0^{2\pi}\int_{\vartheta_0}^{\pi/2}(B^*-B)\frac{\cos\vartheta}{\sin^3\vartheta}\,d\vartheta\,d\varphi\right\}d\omega=0,$$

daß B diesen Gleichungen identisch genügt, ergibt sich ohne weiteres aus der Formel (39), die wir unten für das innere Integral ableiten werden.

Unsere Integralgleichung (33) ist mithin lösbar, und wir verfahren bei der Lösung genau so wie im Falle der zweiten Näherung. Wir führen den Ausdruck (29) für B in:

$$[B] = \frac{\partial B}{\partial x}\xi + \frac{\partial B}{\partial y}\eta + \frac{\partial B}{\partial z}\zeta + \frac{\partial B}{\partial \xi}X + \frac{\partial B}{\partial \eta}Y + \frac{\partial B}{\partial \zeta}Z$$

ein und erhalten für $[B]$ eine Summe aus den Produkten von Funktionen $d(x, y, z)$ und $h(\xi, \eta, \zeta)$:

$$[B] = -A\sum_{1}^{24} d_i h_i, \tag{34}$$

wobei bedeuten sollen:

$$\left\{\begin{aligned}
d_1 &= g_4^2, & d_7 &= 2g_1g_4 + \frac{\partial g_4}{\partial x},\\
d_2 &= g_5^2, & d_8 &= 2g_2g_5 + \frac{\partial g_5}{\partial y},\\
d_3 &= g_6^2, & d_9 &= 2g_3g_6 + \frac{\partial g_6}{\partial z},\\
d_4 &= 2g_4g_5, & d_{10} &= 2g_1g_5 + 2g_2g_4 + \frac{\partial g_4}{\partial y} + \frac{\partial g_5}{\partial x},\\
d_5 &= 2g_4g_6, & d_{11} &= 2g_1g_6 + 2g_3g_4 + \frac{\partial g_4}{\partial z} + \frac{\partial g_6}{\partial x},\\
d_6 &= 2g_5g_6, & d_{12} &= 2g_2g_6 + 2g_3g_5 + \frac{\partial g_5}{\partial z} + \frac{\partial g_6}{\partial y},\\
d_{13} &= g_1^2 + \frac{\partial g_1}{\partial x} + g_4\frac{e}{m}\Gamma\mathfrak{E}_x, & d_{19} &= -g_1\frac{e}{m}\Gamma\mathfrak{E}_x,\\
d_{14} &= g_2^2 + \frac{\partial g_2}{\partial y} + g_5\frac{e}{m}\Gamma\mathfrak{E}_y, & d_{20} &= -g_2\frac{e}{m}\Gamma\mathfrak{E}_y,\\
d_{15} &= g_3^2 + \frac{\partial g_3}{\partial z} + g_6\frac{e}{m}\Gamma\mathfrak{E}_z, & d_{21} &= -g_3\frac{e}{m}\Gamma\mathfrak{E}_z,\\
d_{16} &= 2g_1g_2 + \frac{\partial g_1}{\partial y} + \frac{\partial g_2}{\partial x} + g_4\frac{e}{m}\Gamma\mathfrak{E}_y + g_5\frac{e}{m}\Gamma\mathfrak{E}_x, & d_{22} &= -\left(g_1\frac{e}{m}\Gamma\mathfrak{E}_y + g_2\frac{e}{m}\Gamma\mathfrak{E}_x\right),\\
d_{17} &= 2g_1g_3 + \frac{\partial g_1}{\partial z} + \frac{\partial g_3}{\partial x} + g_4\frac{e}{m}\Gamma\mathfrak{E}_z + g_6\frac{e}{m}\Gamma\mathfrak{E}_x, & d_{23} &= -\left(g_1\frac{e}{m}\Gamma\mathfrak{E}_z + g_3\frac{e}{m}\Gamma\mathfrak{E}_x\right),\\
d_{18} &= 2g_2g_3 + \frac{\partial g_2}{\partial z} + \frac{\partial g_3}{\partial y} + g_5\frac{e}{m}\Gamma\mathfrak{E}_z + g_6\frac{e}{m}\Gamma\mathfrak{E}_y, & d_{24} &= -\left(g_2\frac{e}{m}\Gamma\mathfrak{E}_z + g_3\frac{e}{m}\Gamma\mathfrak{E}_y\right).
\end{aligned}\right. \tag{35}$$

— die Bedeutung der Funktionen ergibt sich aus der Tabelle (24) — und:

$$(36)\quad \begin{cases} h_1 = \xi^2 r^3, & h_7 = \xi^2 r, & h_{13} = \xi^2/r, & h_{19} = \xi^2/r^3, \\ h_2 = \eta^2 r^3, & h_8 = \eta^2 r, & h_{14} = \eta^2/r, & h_{20} = \eta^2/r^3, \\ h_3 = \zeta^2 r^3, & h_9 = \zeta^2 r, & h_{15} = \zeta^2/r, & h_{21} = \zeta^2/r^3, \\ h_4 = \xi\eta r^3, & h_{10} = \xi\eta r, & h_{16} = \xi\eta/r, & h_{22} = \xi\eta/r^3, \\ h_5 = \xi\zeta r^3, & h_{11} = \xi\zeta r, & h_{17} = \xi\zeta/r, & h_{23} = \xi\zeta/r^3, \\ h_6 = \eta\zeta r^3, & h_{12} = \eta\zeta r, & h_{18} = \eta\zeta/r, & h_{24} = \eta\zeta/r^3. \end{cases}$$

Hierbei wurden die in (29) auftretenden willkürlichen Konstanten $C = 0$ gewählt; d. h. am Anfange, zur Zeit $t = t_0$, findet keine Bewegung der Ionen statt; erst zur Zeit $t = t_0$ schicken wir einen elektrischen Strom durch den Elektrolyten hindurch.

Nunmehr wäre (29) auch noch einzutragen in das Integral auf der rechten Seite von (33):

$$(37)\quad \begin{cases} \frac{2M^2N}{r^3}\int_0^{2\pi}\int_{\vartheta_0}^{\pi} - A\left\{g_1\left(\frac{\xi^*}{r} - \frac{\xi}{r}\right) + g_2\left(\frac{\eta^*}{r} - \frac{\eta}{r}\right) + g_3\left(\frac{\zeta^*}{r} - \frac{\zeta}{r}\right)\right. \\ \left. + g_4(\xi^* r - \xi r) + g_5(\eta^* r - \eta r) + g_6(\zeta^* r - \zeta r)\right\}\frac{\cos\vartheta}{\sin^3\vartheta}\, d\vartheta\, d\varphi\,. \end{cases}$$

Um dieses Integral auswerten zu können, müssen wir berechnen, in welcher Weise die ξ^*, η^*, ζ^* von ξ, η, ζ, ϑ und φ abhängen.

Im § 1 sahen wir, die Transformation, die den Vektor r in r^* überführte, ist eine reine Drehung, die durch die beiden Winkel $\Theta = 2\vartheta$, den Winkel, den r und r^* miteinander bilden, und φ, den Winkel, den die Ebene (r, ξ) mit der Ebene (r, r^*) einschließt, charakterisiert ist. Um die Transformationsformeln zu erhalten[1]), konstruieren wir eine Kugel mit dem Radius r. Es sei A der Punkt, in dem die ξ-Achse die Kugel schneidet, B derjenige, in dem die η-Achse schneidet, und C der-

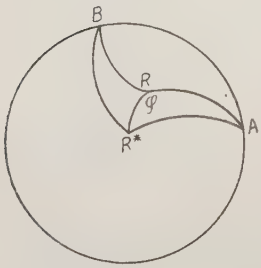

Fig. 5.

1) Vgl. P. Hertz, a. a. O. p. 11.

jenige, in dem die ζ-Achse schneidet. R und R^* seien die Schnittpunkte der Kugel mit den beiden Geschwindigkeitsvektoren r und r^*. (C wurde in die Fig. 5 der Übersicht wegen nicht eingezeichnet.) Verbinden wir diese Punkte durch größte Kreise der Kugel, so erhalten wir drei sphärische Dreiecke $A\,R\,R^*$, $B\,R\,R^*$ und $C\,R\,R^*$, deren Seiten und Winkel sich so ausdrücken lassen:

$$\Delta\ A\,R\,R^*:$$

$$R\,R^* = 2\,\vartheta\,; \qquad A\,R = \arccos\frac{\xi}{r}\,; \qquad A\,R^* = \arccos\frac{\xi^*}{r}\,;$$

$$\sphericalangle\, A\,R\,R^* = \varphi\,;$$

$$\Delta\ B\,R\,R^*:$$

$$R\,R^* = 2\,\vartheta\,; \qquad B\,R = \arccos\frac{\eta}{r}\,; \qquad B\,R^* = \arccos\frac{\eta^*}{r}\,;$$

$$\sphericalangle\, B\,R\,R^* = \varphi + \alpha\,;$$

$$\Delta\ C\,R\,R^*:$$

$$R\,R^* = 2\,\vartheta\,; \qquad C\,R = \arccos\frac{\zeta}{r}\,; \qquad C\,R^* = \arccos\frac{\zeta^*}{r}\,;$$

$$\sphericalangle\, C\,R\,R^* = \varphi + \beta\,;$$

— α und β bedeuten zwei von φ und ϑ unabhängige Winkel —. Wende ich auf diese Dreiecke den Cosinussatz der sphärischen Trigonometrie an, so lauten die gewünschten Transformationsformeln:

$$(38)\quad \begin{cases} \xi^* = \xi\cos 2\,\vartheta + r\sin 2\,\vartheta\sqrt{1-\frac{\xi^2}{r^2}}\cos\varphi\,, \\ \eta^* = \eta\cos 2\,\vartheta + r\sin 2\,\vartheta\sqrt{1-\frac{\eta^2}{r^2}}\cos(\varphi+\alpha)\,, \\ \zeta^* = \zeta\cos 2\,\vartheta + r\sin 2\,\vartheta\sqrt{1-\frac{\zeta^2}{r^2}}\cos(\varphi+\beta)\,. \end{cases}$$

Diese Formeln (38) tragen wir in (37) ein:

$$-\frac{2\,M^2\,N}{r^3}A\Big\{\Big(g_1\frac{\xi}{r} + g_2\frac{\eta}{r} + g_3\frac{\zeta}{r} + g_4\,\xi\,r + g_5\,\eta\,r + g_6\,\zeta\,r$$

$$\int_0^{2\pi}\int_{\vartheta_0}^{\pi/2}(\cos 2\,\vartheta - 1)\frac{\cos\vartheta}{\sin^3\vartheta}\,d\vartheta\,d\varphi$$

$$+ (g_1 + r^2 g_4)\sqrt{1-\frac{\xi^2}{r^2}}\int_0^{2\pi}\int_{\vartheta_0}^{\pi/2}\sin 2\,\vartheta\,\frac{\cos\vartheta}{\sin^3\vartheta}\cos\varphi\,d\vartheta\,d\varphi$$

$$+ (g_2 + r^2 g_5)\sqrt{1-\frac{\eta^2}{r^2}}\int_0^{2\pi}\int_{\vartheta_0}^{\pi/2}\sin 2\,\vartheta\,\frac{\cos\vartheta}{\sin^3\vartheta}\cos(\varphi+\alpha)\,d\vartheta\,d\varphi$$

$$+ (g_3 + r^2 g_6)\sqrt{1-\frac{\zeta^2}{r^2}}\int_0^{2\pi}\int_{\vartheta_0}^{\pi/2}\sin 2\,\vartheta\,\frac{\cos\vartheta}{\sin^3\vartheta}\cos(\varphi+\beta)\,d\vartheta\,d\varphi\Big\}\,,$$

woraus, da:

$$\int_0^{2\pi}\int_{\vartheta_0}^{\pi/2}(\cos 2\vartheta - 1)\frac{\cos\vartheta}{\sin^3\vartheta}\,d\vartheta\,d\varphi = -4\pi\int_{\vartheta_0}^{\pi/2}\operatorname{ctg}\vartheta\,d\vartheta$$
$$= -2\pi\ln(\operatorname{ctg}^2\vartheta_0 + 1)$$

und:

$$\int_0^{2\pi}\int_{\vartheta_0}^{\pi/2}\sin 2\vartheta\,\frac{\cos\vartheta}{\sin^3\vartheta}\begin{Bmatrix}\cos\varphi\\ \cos(\varphi+\alpha)\\ \cos(\varphi+\beta)\end{Bmatrix}d\vartheta\,d\varphi = 0$$

ist, wird:

$$\frac{2M^2N}{r^3}2\pi\ln(\operatorname{ctg}^2\vartheta_0+1)A\left\{g_1\frac{\xi}{r}+g_2\frac{\eta}{r}+g_3\frac{\zeta}{r}+g_4\xi r\right.$$
$$\left.+g_5\eta r+g_6\zeta r\right\},$$

was wir in gekürzter Schreibweise auch so schreiben können:

$$(39)\qquad D\cdot A\sum_{25}^{30 i} d_i\cdot h_i,$$

wobei bedeuten sollen:

$$(40)\qquad D=\frac{4\pi M^2N}{r^3}\ln(\operatorname{ctg}^2\vartheta_0+1)$$

oder wegen (13):

$$(40\,a)\qquad D=\frac{4\pi M^2N}{r^3}\ln\left(\frac{P^2r^4}{M^2}+1\right).$$

$$(41)\begin{cases} d_{25}=g_1;\ d_{26}=g_2;\ d_{27}=g_3;\ d_{28}=g_4;\ d_{29}=g_5;\ d_{30}=g_6.\\ h_{25}=\frac{\xi}{r};\ h_{26}=\frac{\eta}{r};\ h_{27}=\frac{\zeta}{r};\ h_{28}=\xi r;\ h_{29}=\eta r;\ h_{30}=\zeta r.\end{cases}$$

Die rechte Seite unserer Integralgleichung (33) läßt sich nunmehr, wie aus der Addition von (37) und (39) folgt, in folgende Gestalt bringen:

$$-A\left\{\sum_1^{24 i} d_i\cdot h_i + D\sum_{25}^{30 i} d_i\cdot h_i\right\}.$$

Daher wird es am zweckmäßigsten sein, für die aus (33) zu bestimmende unbekannte Funktion Γ den Ansatz zu machen:

$$\Gamma = -A\left\{\sum_1^{24 i} d_i\cdot\chi_i + D\sum_{25}^{30 i} d_i\cdot\chi_i\right\},$$

wobei die d durch (38) und (40) bestimmt sind, und die χ noch unbekannte Funktionen von ξ, η, ζ bedeuten. Setzen wir diesen Wert für Γ in die Gleichung (33) ein, so ergeben sich die 30 numerischen Integralgleichungen zur Bestimmung der Funktionen χ:

$$r\left\{\frac{1}{4\pi}\int \chi_i \, d\,k - \chi_i\right\} = h_i \qquad (i = 1, 2 \ldots 30). \tag{42}$$

Die Integralgleichungen (42) sind identisch mit den Integralgleichungen (27); sie haben daher auch dieselben Lösungen:

$$\chi_i = -\frac{h_i}{r}.$$

Die unbekannten Funktionen χ sind also von folgender Gestalt (vgl. [36] und [41]):

$$\left\{\begin{array}{llll}
\chi_1 = -\xi^2 r^2, & \chi_9 = -\zeta^2, & \chi_{17} = -\xi\zeta/r^2, & \chi_{25} = -\zeta/r^2, \\
\chi_2 = -\eta^2 r^2, & \chi_{10} = -\xi\eta, & \chi_{18} = -\eta\zeta/r^2, & \chi_{26} = -\eta/r^2, \\
\chi_3 = -\zeta^2 r^2, & \chi_{11} = -\xi\zeta, & \chi_{19} = -\xi^2/r^4, & \chi_{27} = -\zeta/r^2, \\
\chi_4 = -\xi\eta r^2, & \chi_{12} = -\eta\zeta, & \chi_{20} = -\eta^2/r^4, & \chi_{28} = -\xi, \\
\chi_5 = -\xi\zeta r^2, & \chi_{13} = -\xi^2/r^2, & \chi_{21} = -\zeta^2/r^4, & \chi_{29} = -\eta, \\
\chi_6 = -\eta\zeta r^2, & \chi_{14} = -\eta^2/r^2, & \chi_{22} = -\xi\eta/r^4, & \chi_{30} = -\zeta. \\
\chi_7 = -\xi^2, & \chi_{15} = -\zeta^2/r^2, & \chi_{23} = -\xi\zeta/r^4, & \\
\chi_8 = -\eta^2, & \chi_{16} = -\xi\eta/r^2, & \chi_{24} = -\eta\zeta/r^4, &
\end{array}\right. \tag{43}$$

Setzen wir diese Werte in den Ausdruck für Γ ein, so erhalten wir in analoger Weise, wie im Falle der zweiten Näherung, für die allgemeinste Lösung der Gleichung (33):

$$\left\{\begin{array}{l}
\Gamma = A\Big\{d_1\xi^2 r^2 + d_2\eta^2 r^2 + d_3\zeta^2 r^2 + d_4\xi\eta r^2 + d_5\xi\zeta r^2 + d_6\eta\zeta r^2 \\
\quad + d_7\xi^2 + d_8\eta^2 + d_9\zeta^2 + d_{10}\xi\eta + d_{11}\xi\zeta + d_{12}\eta\zeta \\
\quad + d_{13}\frac{\xi^2}{r^2} + d_{14}\frac{\eta^2}{r^2} + d_{15}\frac{\zeta^2}{r^2} + d_{16}\frac{\xi\eta}{r^2} + d_{17}\frac{\xi\zeta}{r^2} + d_{18}\frac{\eta\zeta}{r^2} \\
\quad + d_{19}\frac{\xi^2}{r^4} + d_{20}\frac{\eta^2}{r^4} + d_{21}\frac{\zeta^2}{r^4} + d_{22}\frac{\xi\eta}{r^4} + d_{23}\frac{\xi\zeta}{r^4} + d_{24}\frac{\eta\zeta}{r^4} \\
\quad + D\Big(d_{25}\frac{\xi}{r^2} + d_{26}\frac{\eta}{r^2} + d_{27}\frac{\zeta}{r^2} + d_{28}\xi + d_{29}\eta + d_{30}\zeta\Big)\Big\} \\
\qquad\qquad + C_1 A + A C \cdot \mathrm{Fkt.}(r^2),
\end{array}\right. \tag{44}$$

wo C_1 und die C wieder vollkommen willkürliche Konstanten bedeuten. Für die dritte Näherung unserer Fundamentalfunktion F ergibt sich mithin der Ausdruck:

$$F_2 = F_1 + \varkappa\Gamma, \tag{45}$$

wobei F_1 durch (30) und Γ durch (44) gegeben ist.

Die elektrische Stromdichte berechnen wir im Falle der dritten Näherung, indem wir (45) in (18) einführen:

$$(46)\quad \mathfrak{i} = e\int F_2 \cdot (\xi, \eta, \zeta)\, d\omega = e\int F_1 \cdot (\xi, \eta, \zeta)\, d\omega + e\varkappa \int \Gamma \cdot (\xi, \eta, \zeta)\, d\omega .$$

Das erste Integral ist durch (31) gegeben; für die x-Komponente des zweiten Integrals ergibt sich, wenn wir für Γ den Wert (44) einsetzen, da:

$$\int e^{-\frac{3}{2\hbar}r^2} \xi^3 \begin{Bmatrix} r^2 \\ 1 \\ \frac{1}{r^2} \\ \frac{1}{r^4} \end{Bmatrix} d\omega = \int_0^{2\pi} \cos^3\varphi\, d\varphi \cdot \int_0^{\pi} \sin^4\vartheta\, d\vartheta \cdot \int_0^{\infty} e^{-\frac{3}{2\hbar}r^2} \begin{Bmatrix} r^7 \\ r^5 \\ r^3 \\ r \end{Bmatrix} dr = 0$$

$$\int e^{-\frac{3}{2\hbar}r^2} \xi\eta^2 \begin{Bmatrix} r^2 \\ 1 \\ \frac{1}{r^2} \\ \frac{1}{r^4} \end{Bmatrix} d\omega = \int_0^{2\pi} \cos\varphi \sin^2\varphi\, d\varphi \cdot \int_0^{\pi} \sin^4\vartheta\, d\vartheta \cdot \int_0^{\infty} e^{-\frac{3}{2\hbar}r^2} \begin{Bmatrix} r^7 \\ r^5 \\ r^3 \\ r \end{Bmatrix} dr = 0$$

$$\int e^{-\frac{3}{2\hbar}r^2} \xi\eta\zeta \begin{Bmatrix} r^2 \\ 1 \\ \frac{1}{r^2} \\ \frac{1}{r^4} \end{Bmatrix} d\omega = \int_0^{2\pi} \cos\varphi \sin\varphi\, d\varphi \cdot \int_0^{\pi} \sin^3\vartheta \cos\vartheta\, d\vartheta \cdot \int_0^{\infty} e^{-\frac{3}{2\hbar}r^2} \begin{Bmatrix} r^7 \\ r^5 \\ r^3 \\ r \end{Bmatrix} dr = 0$$

$$\int e^{-\frac{3}{2\hbar}r^2} D(r)\xi\eta \begin{Bmatrix} \frac{1}{r^2} \\ 1 \end{Bmatrix} d\omega = \int_0^{2\pi} \cos\varphi \sin\varphi\, d\varphi \cdot \int_0^{\pi} \sin^2\vartheta\, d\vartheta \cdot \int_0^{\infty} e^{-\frac{3}{2\hbar}r^2} D(r) \begin{Bmatrix} r^2 \\ r^4 \end{Bmatrix} dr = 0$$

— dasselbe gilt für die Integrale, die durch zyklische Vertauschung der ξ, η, ζ entstehen — ist:

$$e\varkappa \int A \frac{D(r)}{r} \left(d_{25} \frac{\xi}{r} + d_{28}\, \xi\, r \right) \cdot \xi\, d\omega$$

— für die y- und z-Komponente gilt genau dasselbe — oder wenn wir (17), (40) und (41) hier eintragen:

$$e\varkappa\left(\frac{3}{2\pi h}\right)^{3/2} N\varkappa\cdot 4\pi M^2 N\Big\{-\frac{3}{2h}\left(\frac{2eT}{m}\mathfrak{E}_x+\frac{\partial h}{\partial x}-\frac{2}{3}\frac{h}{N}\frac{\partial N}{\partial x}\right)$$
$$\int e^{-\frac{3}{2h}r^2}\ln\left(\frac{P^2r^4}{M^2}+1\right)\frac{\xi^2}{r^5}d\omega$$
$$+\frac{3}{2h^2}\frac{\partial h}{\partial x}\int e^{-\frac{3}{2h}r^2}\ln\left(\frac{P^2r^4}{M^2}+1\right)\frac{\xi^2}{r^3}d\omega\Big\}.$$

Die Integrale können wir so umwandeln:

$$\int e^{-\frac{3}{2h}r^2}\ln\left(\frac{P^2r^4}{M^2}+1\right)\frac{\xi^2}{r^5}d\omega=\frac{4\pi}{3}\int_0^\infty e^{-\frac{3}{2h}r^2}\ln\left(\frac{P^2r^4}{M^2}+1\right)\frac{dr}{r}.$$

Wir führen die neue Integrationsvariable $(3/2h)\,r^2=\varrho$ ein:

$$=\frac{4\pi}{3}\frac{1}{2}\int_0^\infty e^{-\varrho}\ln\left(\frac{\varrho^2}{u^2}+1\right)\frac{d\varrho}{\varrho},$$

wo bedeutet:

$$u^2=\frac{9M^2}{4h^2P^2}$$

oder, wenn wir schreiben $\varrho^2/u^2=z^2$:

$$=\frac{4\pi}{3}\cdot\frac{1}{2}\int_0^\infty e^{-uz}\ln(z^2+1)\frac{dz}{z}=\frac{4\pi}{3}\cdot\frac{1}{2}A.$$

In analoger Weise gilt für das zweite Integral:

$$\int e^{-\frac{3}{2h}r^2}\ln\left(\frac{P^2r^4}{M^2}+1\right)\frac{\xi^2}{r^3}d\omega=\frac{4\pi}{3}\cdot\frac{hu}{3}\int_0^\infty e^{-uz}\ln(z^2+1)\,dz$$
$$=-\frac{4\pi}{3}\cdot\frac{hu}{3}\cdot\frac{dA}{du}.$$

Setzen wir dies in unseren obigen Ausdruck ein, so erhalten wir:

$$(47)\quad\begin{cases} e\varkappa\left(\frac{3}{2\pi h}\right)^{3/2}N\cdot 4\pi M^2 N\varkappa\cdot\frac{4\pi}{3}\Big\{-\frac{3}{2h}\left(\frac{2eT}{m}\mathfrak{E}_x+\frac{\partial h}{\partial x}\right.\\ \qquad\left.-\frac{2}{3}\frac{h}{N}\frac{\partial N}{\partial x}\right)\cdot\frac{1}{2}A-\frac{3}{2h^2}\cdot\frac{hu}{3}\frac{\partial h}{\partial x}\frac{dA}{du}\Big\}\\ =-e(2/3)^{3/2}\frac{1}{\sqrt{\pi}}\cdot h^{1/2}N\cdot\varkappa\cdot\frac{9\pi M^2 N\varkappa}{h^2}\Big\{\left(\frac{3eT}{mh}\mathfrak{E}_x-\frac{1}{N}\frac{\partial N}{\partial x}\right)A\\ \qquad+\frac{\partial h}{\partial x}\left(\frac{3}{2h}A+\frac{u}{h}\frac{dA}{du}\right)\Big\}.\end{cases}$$

Mithin gilt nach (46), (31) und (47) für die x-Komponente der Stromdichte im Falle der dritten Näherung:

$$\mathfrak{i}_x = e\,(^2/_3)^{3/2}\frac{1}{\sqrt{\pi}}\,N\varkappa\,h^{1/2}\left\{\left(\frac{3e\,\Gamma}{m\,h}\,\mathfrak{E}_x - \frac{1}{N}\frac{\partial N}{\partial x}\right)(1 - b\,A) - \frac{\partial h}{\partial x}\right.$$
$$\left.\left(\frac{1}{2\,h} + \frac{3}{2\,h}\,A\,b + \frac{u}{h}\,b\,\frac{d\,A}{d\,u}\right)\right\}, \quad \text{wo} \quad b = \frac{9\pi\,M^2\,N\varkappa}{h^2}.$$

Analoges gilt für die y- und die z-Komponente:

$$(48)\quad \begin{cases} \mathfrak{i}_y = e\,(^2/_3)^{3/2}\dfrac{1}{\sqrt{\pi}}\,N\varkappa\,h^{1/2}\left\{\left(\dfrac{3e\,\Gamma}{m\,h}\,\mathfrak{E}_y - \dfrac{1}{N}\dfrac{\partial N}{\partial y}\right)(1 - b\,A)\right. \\ \qquad\qquad \left. - \dfrac{\partial h}{\partial y}\left(\dfrac{1}{2\,h} + \dfrac{3}{2\,h}\,b\,A + \dfrac{u}{h}\,b\,\dfrac{d\,A}{d\,u}\right)\right\}, \\ \mathfrak{i}_z = e\,(^2/_3)^{3/2}\dfrac{1}{\sqrt{\pi}}\,N\varkappa\,h^{1/2}\left\{\left(\dfrac{3e\,\Gamma}{m\,h}\,\mathfrak{E}_z - \dfrac{1}{N}\dfrac{\partial N}{\partial z}\right)(1 - b\,A)\right. \\ \qquad\qquad \left. - \dfrac{\partial h}{\partial z}\left(\dfrac{1}{2\,h} + \dfrac{3}{2\,h}\,b\,A + \dfrac{u}{h}\,b\,\dfrac{d\,A}{d\,u}\right)\right\}. \end{cases}$$

Findet kein Temperaturgefälle statt, und ist die Ionendichte überall konstant:

$$\frac{\partial h}{\partial x} = 0; \qquad \frac{\partial h}{\partial y} = 0; \qquad \frac{\partial h}{\partial z} = 0;$$
$$\frac{\partial N}{\partial x} = 0; \qquad \frac{\partial N}{\partial y} = 0; \qquad \frac{\partial N}{\partial z} = 0;$$

so wird aus (48):

$$\mathfrak{i} = e\,(^2/_3)^{3/2}\frac{1}{\sqrt{\pi}}\,N\varkappa\,h^{1/2}\frac{3e\,\Gamma}{m\,h}\,\mathfrak{E}\,(1 - b\cdot A)$$
$$= \frac{e^2}{m}\,(^2/_3)^{3/2}\frac{3\varkappa\,N\,\Gamma}{\sqrt{\pi}\,h^{1/2}}(1 - b\,A)\,\mathfrak{E} = L_e\,\mathfrak{E}.$$

Auch hier gilt wieder das Ohmsche Gesetz. Für die Leitfähigkeit des Elektrolyten L_e ergibt sich dann wegen (32) die Formel:

$$(49)\qquad L_e = L_{e0}\,(1 - b\,A).$$

Das Integral A hatte die Bedeutung:

$$A = \int_0^\infty e^{-uz}\ln\,(z^2 + 1)\frac{d\,z}{z},$$

wofür wir mit Hilfe des Integralsinus und -kosinus:

$$Si(x) = \int_0^x \frac{\sin\,\xi}{\xi}\,d\,\xi = \frac{\pi}{2} - \int_x^\infty \frac{\sin\,\xi}{\xi}\,d\,\xi$$

$$Ci(x) = -\int_0^x \frac{\cos\,\xi}{\xi}\,d\,\xi$$

auch schreiben können[1]):

$$A = \left[\frac{\pi}{2} - Si(u)\right]^2 + [Ci(u)]^2. \tag{50}$$

Die Größe b ist der dritten Potenz von u proportional:

$$b = g\,u^3, \tag{51}$$

wo bedeutet:

$$g = \frac{8\pi N P^3 h z}{3N}. \tag{52}$$

Der Formel (49) läßt sich also nach (50) und (51) auch diese Gestalt geben:

$$L_{e0} - L_e = L_{e0}\, g\, u^3 \left\{\left[\frac{\pi}{2} - Si(u)\right]^2 + [Ci(u)]^2\right\}. \tag{49'}$$

Diese Formel, die wir im Falle der dritten Annäherung für die Leitfähigkeit eines Elektrolyten erhalten, stimmt vollkommen überein mit der von P. Hertz für die Leitfähigkeit eines Elektrolyten angegebenen Formel. (Ann. d. Phys. **37.** p. 25, Formel [78]).

§ 4. Die Theorie der Elektrolyse von W. Nernst.

Recht interessante Resultate liefert ein Vergleich der von uns erhaltenen Formeln mit denen der Nernstschen Theorie. W. Nernst hatte es als erster versucht, eine Theorie der Elektrolyse zu geben.[2]) Diese Theorie baute sich auf derselben Hypothese auf wie die von uns angegebene Theorie, d. h. auf der Voraussetzung, daß die elektrolytischen Vorgänge durch die Wanderung positiver und negativer Ionen hervorgerufen werden. Während es aber das Ziel unserer Überlegung war, die mathematischen Konsequenzen der in der der Theorie zugrunde gelegten Hypothese gemachten Voraussetzungen zu verfolgen, kam es Nernst vor allem darauf an, eine übersichtliche und praktisch verwendbare Formel für die Vorgänge in einem Elektrolyten zu finden. Um so interessanter wird daher auch eine Zusammenstellung der von uns und der von Nernst erhaltenen Resultate sein.

1) Vgl. A. Enneper, Ztschr. f. Math. u. Phys. **6.** p. 405.

2) W. Nernst, Ztschr. f. Phys. Chem. **2.** p. 613. 1888; Theor. Chemie. 5. Aufl. II. Buch. Kap. VII. p. 368f. und IV. Buch. Kap. VIII. p. 730f.

Indem Nernst die in der Zeiteinheit durch den Querschnitt 1 in der Richtung der x-Achse hindurchtretende Menge S_x von Ionen berechnet, findet er die folgende Differentialgleichung:

$$(53) \qquad S_x = -U\left(\frac{\partial p}{\partial x} + \eta\frac{\partial P}{\partial x}\right) = -V\left(\frac{\partial p}{\partial x} - \eta\frac{\partial P}{\partial x}\right),$$

wobei bedeuten:

U, V = Beweglichkeit der positiven, resp. negativen Ionen,
η = Anzahl der freien positiven, resp. negativen Ionen im cm³,
p = osmotischer Druck,
P = elektrostatisches Potential.

Setzen wir in der Gleichung (53) für den osmotischen Druck:

$$p = \eta\, R\, T\,,$$

— R bedeutet die Gaskonstante und T die absolute Temperatur —, so wird aus (53)

$$(53') \quad S_x = -U\eta\left(RT\frac{1}{\eta}\frac{\partial \eta}{\partial x} + \frac{\partial P}{\partial x}\right) = -V\eta\left(RT\frac{1}{\eta}\frac{\partial \eta}{\partial x} + \frac{\partial P}{\partial x}\right).$$

Ersetzen wir in dieser Gleichung die Beziehungen durch die von uns angewandten:

$$\eta = N \quad \text{und} \quad \frac{\partial P}{\partial x} = -e\,\mathfrak{E}_x,$$

so erhalten wir:

$$(53'') \quad S_x = -UN\left(RT\frac{1}{N}\frac{\partial N}{\partial x} - e\,\mathfrak{E}_x\right) = -VN\left(RT\frac{1}{N}\frac{\partial N}{\partial x} + e\,\mathfrak{E}_x\right).$$

Für den elektrischen Strom, der allein den positiven Ionen verdankt wird, ergibt sich mithin nach der Theorie von Nernst:

$$(54) \qquad e\,S_x = \mathfrak{i}_x = e\,N\,U\left(e\,\mathfrak{E}_x - RT\frac{1}{N}\frac{\partial N}{\partial x}\right).$$

Vergleichen wir diese Formel (54) mit der oben erhaltenen Formel (48) für den Strom $\mathfrak{i}_x$, wobei von einer Temperaturänderung abgesehen werden möge, $\partial h/\partial x = 0$:

$$(48') \quad \mathfrak{i}_x = e\,(^2/_3)^{3/2}\frac{1}{\sqrt{\pi}}\,N\varkappa\,h^{1/2}\left(\frac{3\,e\,\Gamma}{m\,h}\mathfrak{E}_x - \frac{1}{N}\frac{\partial N}{\partial x}\right)(1 - b\cdot A),$$

so sind die Ionenbeweglichkeit U und die Gaskonstante R durch die Formeln bestimmt:

(55) $$U = (^2/_3)^{3/2} \frac{1}{\sqrt{\pi}} \varkappa h^{1/2} \frac{3\Gamma}{mh} (1 - b \cdot A)$$

und

$$URT = (^2/_3)^{3/2} \frac{1}{\sqrt{\pi}} \varkappa h^{1/2} (1 - b \cdot A),$$

woraus unmittelbar folgt:

(56) $$RT = \frac{URT}{U} = \frac{mh}{3\Gamma}.$$

R ergibt sich wirklich als die Gaskonstante; denn sie erfüllt die Definitionsgleichung derselben (56). Für die Ionenbeweglichkeit U, die Nernst dem Ziele seiner Theorie gemäß als eine unbekannte, von der Konzentration abhängige Größe angeben mußte, erhalten wir in Formel (55) als mathematische Folge unserer Grundannahmen eine ganz bestimmte Funktion der Konzentration, für deren Richtigkeit der experimentelle Nachweis allerdings noch zu erbringen wäre (vgl. die Bemerkungen hierüber im Schluß).

Die Formel (55) steht ferner in einem äußerst interessanten Zusammenhang mit der Formel (49) für die Leitfähigkeit L_e:

(49) $$L_e = e^2 (^2/_3)^{3/2} \frac{1}{\sqrt{\pi}} N \varkappa h^{1/2} \frac{3\Gamma}{mh} (1 - b \cdot A).$$

Denn ein Vergleich dieser beiden Formeln zeigt, daß die Beziehung gilt:

(57) $$L_e = e^2 UN = e^2 \eta U.$$

Dieselbe Formel fand Nernst infolge von Überlegungen allgemeinerer Art[1]):

$$L_e = \alpha \eta F U,$$

wobei sich für den von den gewählten Maßeinheiten abhängigen Proportionalitätsfaktor bei Nernst F, da die Größe $\alpha\eta$ bei Nernst — α ist der Dissoziationsgrad — gerade das ist, was wir η nannten, der in unserem Falle richtige Wert $F = e^2$ ergibt.[2])

1) W. Nernst, a. a. O., p. 364.

2) Vgl. auch E. Riecke, Lehrbuch d. Phys. 4. Aufl. Bd. 2. p. 541.

Wir sehen, die Resultate, die Nernst vermittels seiner Theorie abzuleiten vermochte, sind im wesentlichen mit den von uns erhaltenen Resultaten identisch, was ja selbstverständlich ist, da beide Theorien sich auf denselben Voraussetzungen aufbauen. Für bestimmte Größen, die Nernst, dem es vor allem auf die praktische Verwendbarkeit seiner Theorie ankam, als einstweilen noch unbekannte Funktionen bestimmter physikalischer Größen anzusehen sich gezwungen sah, geben wir, da uns mehr die mathematische Seite des Problems interessiert, das mathematisch oft recht komplizierte Abhängigkeitsverhältnis von den molekularen Größen genau an.

Schluß.

In den vorangehenden Kapiteln haben wir den Versuch gemacht, auf Grund der einfachsten Vorstellungen, die man sich von den Vorgängen im Innern eines Elektrolyten machen kann, in mathematisch strenger Weise alles das, was sich über einen binären normalen Elektrolyten sagen läßt, molekulartheoretisch abzuleiten. Auf diese Weise gelang es, für den elektrischen Strom in einem Elektrolyten eine Formel (48) zu finden, aus der sich durch Spezialisation die von Hertz erhaltene Formel für das Leitvermögen ergab. Andererseits erwies sich diese Formel als identisch mit der von Nernst für den elektrischen Strom gegebenen Formel, so daß es uns möglich war, die von Nernst eingeführten einstweilen noch unbestimmt gelassenen Größen, wie z. B. die Beweglichkeit der Ionen, durch molekulare Größen auszudrücken.

Daß nun auch alles sich wirklich durchaus so verhält, wie wir es geschildert haben, das läßt sich mit absoluter Sicherheit keineswegs behaupten. Freilich ergeben die von P. Hertz bezüglich des Leitvermögens binärer Elektrolyten angestellten Vergleiche mit der Erfahrung recht befriedigende numerische Resultate.[1]) Jedoch scheiterten von mir angestellte Versuche, noch weitergehendere Bestätigungen der Theorie als die von Hertz angegebenen zu finden, an der Mangelhaftigkeit des vorhandenen experimentellen Materials.

Ferner könnte man geneigt sein, darin einen Einwand gegen unsere Theorie zu sehen, daß Hertz auf Grund numerischer Berechnungen, denen molekulartheoretische Relationen

1) P. Hertz, a. a. O. Vgl. besonders die beigefügten Tafeln.

zugrunde lagen, die mit unseren Formeln (32) und (52) identisch sind, Werte für die mittlere freie Weglänge fand, die mit der Beobachtung nicht übereinstimmen wollten. Dies scheint aber nicht der Fall zu sein, da man, solange die Beschaffenheit der Ionen nicht genauer bekannt ist, nichts darüber aussagen kann, ob der Parameter $\varkappa$, den wir als mittlere freie Weglänge ansahen, auch wirklich mit dieser identisch ist, oder ob nicht vielleicht eine andere Größe hierfür geeigneter erscheint.

Es mag daher, bis ein besserer und weitreichenderer Vergleich mit der Erfahrung möglich sein wird, bis man imstande sein wird, sich genauere Vorstellungen von den Abmessungen der Ionen und einer eventuellen Anlagerung von Wassermolekülen zu machen, vorerst noch dahingestellt bleiben, ob die unserer Theorie vorangestellten Voraussetzungen vielleicht doch noch einiger Modifikationen bedürfen. Die so modifizierten Voraussetzungen wären dann in ihren mathematischen Konsequenzen zu verfolgen, und es wäre zu prüfen, ob die erhaltenen Resultate mit den durch das Experiment gegebenen Tatsachen übereinstimmen. Auf diese Weise müßte es gelingen, eine vollkommen einwandfreie Theorie zu erhalten, zu deren Aufstellung beizutragen der Zweck der vorliegenden Arbeit ist.

Bemerkung: Der Druck der vorliegenden Arbeit wurde durch den Ausbruch des Krieges verzögert. An der Ausführung einiger kleinerer Rechnungen, die ich nachträglich noch gern gemacht hätte, wurde ich durch meinen Eintritt ins Heer gehindert, wodurch ich auch genötigt war, die Vorbereitungen zum Druck meiner Arbeit etwas flüchtig vorzunehmen.

Lebenslauf.

Ich, Kurt Schellenberg, wurde am 10. Juli 1890 zu Mannheim geboren als Sohn des Apothekers Ernst Schellenberg. Vom September 1896 bis Juli 1899 besuchte ich die Vorschule von Schwarz daselbst und trat September 1899 in das Großherz. Karl Friedrichs-Gymnasium (humanistisches) ein. Im Juli 1908 bestand ich das Abiturientenexamen. Von Herbst 1908 bis Ostern 1910 studierte ich in Heidelberg, wo ich an den Vorlesungen und Übungen der Herren Böhm, Bütschli, Klebs, Köhler, Koenigsberger, Lenard, Windelband, Wolf teilnahm. Seit Ostern 1910 bin ich in Göttingen. Hier folgte ich den Vorlesungen und Übungen der Herren Bernstein, Hertz, Hilbert, Husserl, Klein, Landau, Runge, Toeplitz, Voigt, Weyl.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Geh. Reg.-Rat Hilbert, dem ich die Anregung zu vorliegender Arbeit verdanke, spreche ich meinen herzlichsten Dank aus für das rege Interesse, das er mir stets entgegengebracht hat. Ebenso gebührt mein innigster Dank Herrn Dr. Hertz für die vielen Anregungen und Ratschläge, die er meiner Abhandlung zu teil werden ließ, sowie für seine Hilfe bei der Drucklegung meiner Arbeit.